



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-095877

出 願 人

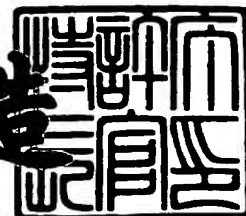
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 6月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3053119

【書類名】 特許願

【整理番号】 SRRR9280

【提出日】 平成13年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西村 幸生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 銅木 克次

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 梶田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 下川 努

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 松本 栄一

【代理人】

【識別番号】 100100985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-173708

【出願日】 平成12年 6月 9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044428

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116687

【プルーフの要否】 要

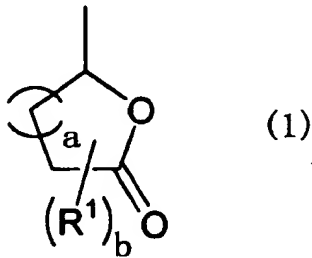
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1) で表されるラクトン環構造を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

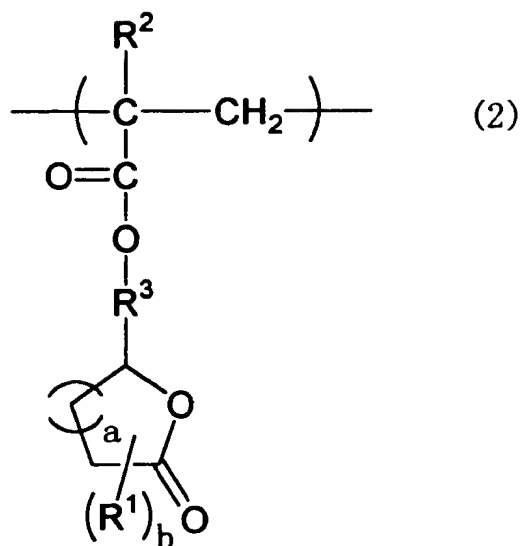
【化 1】



〔式 (1) において、 a は 1 ～ 3 の整数であり、 b は 0 ～ 9 の整数であり、 R^1 は 1 価の有機基を示す。〕

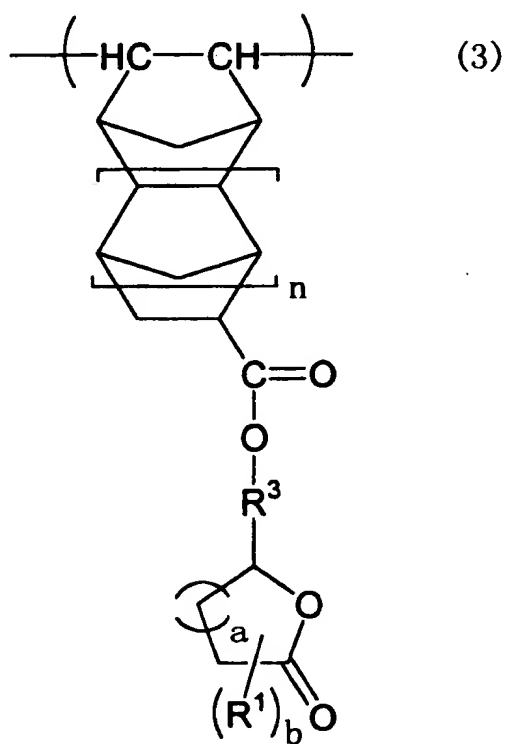
【請求項 2】 (A) 成分の樹脂が、下記式 (2) で表される繰返し単位および／または下記式 (3) で表される繰返し単位と、主鎖および／または側鎖に脂環式炭化水素骨格を有する他の繰返し単位とを有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 2】



〔式（2）において、 a は1～3の整数であり、 b は0～9の整数であり、 R^1 は1価の有機基を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 R^3 は主鎖炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基またはその誘導体を示す。〕

【化 3】



〔式（３）において、 a は１～３の整数であり、 b は０～９の整数であり、 n は０～２の整数であり、 R^1 は１価の有機基を示し、 R^3 は主鎖炭素数１～５の直鎖状もしくは分岐状の２価の炭化水素基またはその誘導体を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、 $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長 248nm ）あるいはArFエキシマレーザー（波長 193nm ）が注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案

されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平 2 - 2 7 6 6 0 号公報には、カルボン酸の α -ブチルエステル基またはフェノールの α -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する α -ブチルエステル基あるいは α -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【 0 0 0 3 】

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平 4 - 2 2 6 4 6 1 号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する

透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】

また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂環族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂環族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブチルカーボネート基等の*t*-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂環族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

【0005】

さらに近年、ラクトン環構造を有する樹脂成分を用いた化学増幅型感放射線性組成物が幾つか提案されている。例えば、特開平10-239846号公報、特開平10-274852号公報、特開平11-12326号公報や特開平11-223950号公報には、ラクトン環構造が2-位（即ち、 α -位）で結合した樹脂成分と酸発生剤とを含有する組成物が開示され、特開平9-90637号公報や特開平10-319595号公報には、ラクトン環構造が3-位（即ち、 β -位）で結合した樹脂成分と酸発生剤とを含有する組成物が開示され、また特開平10-207069号公報には、ラクトン環構造が2-位または3-位で結合した樹脂成分と酸発生剤とを含有する組成物が開示されている。

しかしながら、これらの化学増幅型感放射線性組成物は、樹脂成分中のラクト

ン環構造が主に 2 一位で結合したものであり、そのほか 3 一位で結合したものもみられるに止まっている。しかも前述したように、従来の化学増幅性感放射線性組成物に使用される樹脂成分は、その官能基の種類についても多岐にわたっているが、それらのレジストとしての性能の面では一長一短があるのが現実であり、また特開平 1 0 - 2 3 9 8 4 6 号公報に摘示されているように、例えばカルボキシル基を保護する酸解離性官能基の設計基準についても未だ十分解明されていない。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅性感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、化学増幅型ポジ型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

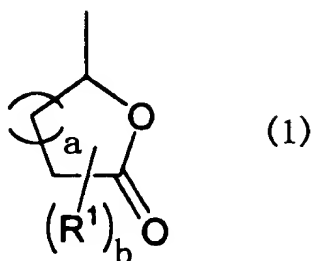
【課題を解決するための手段】

本発明によると、前記課題は、

(A) 下記式 (1) で表されるラクトン環構造を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

【 0 0 0 8 】

【化 4】



〔式（１）において、 a は 1 ～ 3 の整数であり、 b は 0 ～ 9 の整数であり、 R^1 は 1 価の有機基を示す。〕
 によって達成される。

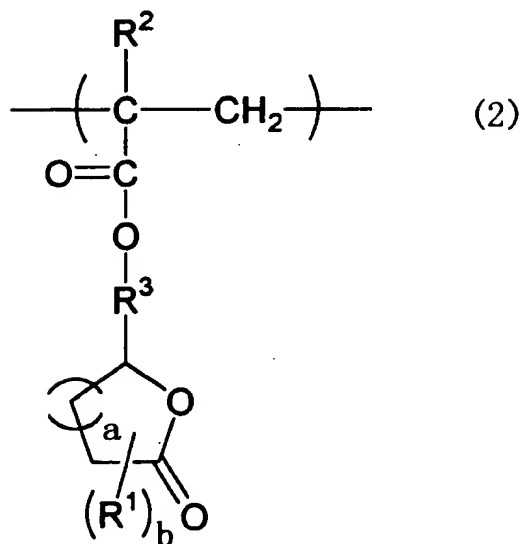
【0009】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、好ましくは、

（Ａ）下記式（２）で表される繰返し単位および／または下記式（３）で表される繰返し単位と、主鎖および／または側鎖に脂環式炭化水素骨格を有する他の繰返し単位とを有する、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに（Ｂ）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

【0010】

【化 5】



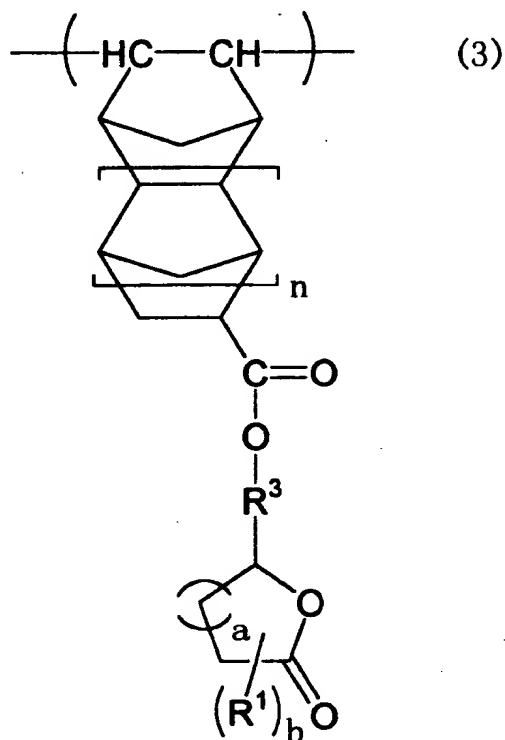
〔式（２）において、 a は 1 ～ 3 の整数であり、 b は 0 ～ 9 の整数であり、 R^1

は 1 価の有機基を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 R^3 は主鎖炭素数 1～5 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の炭化水素基またはその誘導体を示す。

]

【0011】

【化 6】



〔式 (3) において、 a は 1～3 の整数であり、 b は 0～9 の整数であり、 n は 0～2 の整数であり、 R^1 は 1 価の有機基を示し、 R^3 は主鎖炭素数 1～5 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の炭化水素基またはその誘導体を示す。〕

からなる。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明における (A) 成分は、前記式 (1) で表されるラクトン環構造（以下、「ラクトン環構造 (1)」という。）を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「樹脂 (A)」という。）からなる。

【0013】

式(1)において、 R^1 の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、1-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、5-ヒドロキシ-*n*-ペンチル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基等の炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基；カルボキシ基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-*n*-プロピル基、2-シアノ-*n*-プロピル基、3-シアノ-*n*-プロピル基、1-シアノ-*n*-ブチル基、2-シアノ-*n*-ブチル基、3-シアノ-*n*-ブチル基、4-シアノ-*n*-ブチル基、1-シアノ-*n*-ペンチル基、2-シアノ-*n*-ペンチル基、3-シアノ-*n*-ペンチル基、4-シアノ-*n*-ペンチル基、5-シアノ-*n*-ペンチル基、4-シアノシクロヘキシル基等の炭素数2～7の直鎖状、分岐状もしくは環状のシアノアルキル基等を挙げることができる。

式(1)における R^1 としては、メチル基、メトキシ基、*n*-ブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シアノメチル基等が好ましく、特にメチル基が好ましい。

また、式(1)において、*a*としては特に1が好ましく、*b*としては特に0～2が好ましい。

【0014】

樹脂（A）において、ラクトン環構造（1）は、樹脂（A）の主鎖および／または側鎖に直接結合しても、2価の結合手を介して樹脂（A）の主鎖および／または側鎖に結合してもよい。

前記2価の結合手としては、例えば、置換もしくは非置換の主鎖炭素数1～5の直鎖状、分岐状もしくは環状の炭化水素基、置換もしくは非置換の（ポリ）オキシメチレン基、置換もしくは非置換の直鎖状もしくは分岐状の炭素数2～4のオキシアルキレン基あるいは該オキシアルキレン基が2個以上付加した誘導体、
 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-R-OCO-$ （但し、Rは置換もしくは非置換の主鎖炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基である。以下同様。）、 $-R-COO-$ 、 $-OCO-R-COO-$ 、 $-COO-R-OCO-$ 等を挙げることができる。

本発明において、ラクトン環構造（1）は、直接あるいは置換もしくは非置換の主鎖炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基または
 $-R-OCO-$ を介して、樹脂（A）の主鎖および／または側鎖に、特に側鎖に結合することが好ましい。

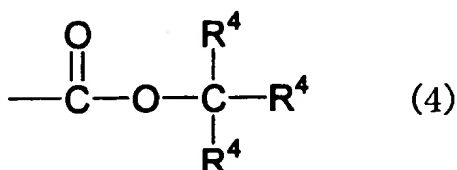
【0015】

樹脂（A）における酸解離性基としては、例えば、酸の存在下で解離して酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じる炭素数20以下の酸解離性有機基（以下、単に「酸解離性有機基」という。）を挙げることができる。

本発明における酸解離性有機基としては、例えば、下記式（4）で表される基（以下、「酸解離性有機基（I）」という。）、下記式（5）で表される基（以下、「酸解離性有機基（II）」という。）等が好ましい。

【0016】

【化7】

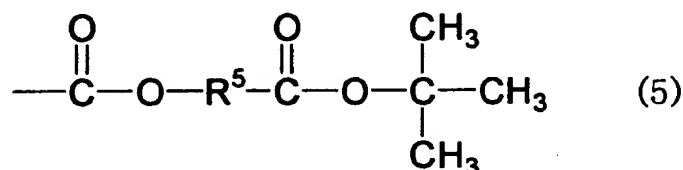


【0017】

〔式（４）において、各 R^4 は相互に独立に炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの R^4 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^4 が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である。〕

【0018】

【化 8】



〔式（５）において、 R^5 は主鎖炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の炭化水素基または炭素数 3～15 の 2 価の脂環式炭化水素基を示す。〕

【0019】

酸解離性有機基（Ⅰ）においては、そのカルボニルオキシ基と $\text{—C(R}^4\text{)}_3$ との間が酸の存在下で解離し、また酸解離性有機基（Ⅱ）においては、その t －ブトキシカルボニル基中の t －ブチル基とオキシカルボニル基との間が酸の存在下で解離する。

【0020】

式（４）において、 R^4 の炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n －プロピル基、 i －プロピル基、 n －ブチル基、2－メチルプロピル基、1－メチルプロピル基、 t －ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0021】

また、 R^4 の炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、および何れか 2 つの R^4 が相互に結合して形成した炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基として

は、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマントタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらの1価または2価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマントタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【0022】

また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。

これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0023】

次に、式(5)において、 R^5 の主鎖炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、1-メチル-1,1-エチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,1-ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等を挙げることができる。

また、 R^5 の炭素数3~15の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

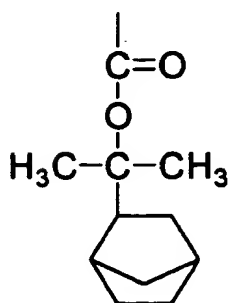
これらの脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

【0024】

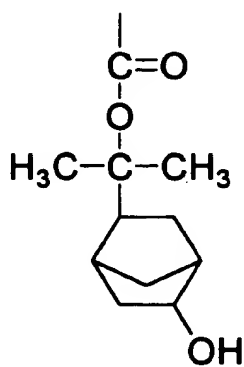
酸解離性有機基(I)の好ましい具体例としては、*t*-ブトキシカルボニル基や、下記式(I-1)~(I-57)で表される基等を挙げることができる。

【0025】

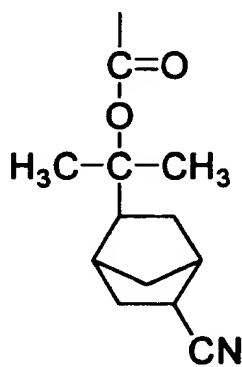
【化9】



(I-1)



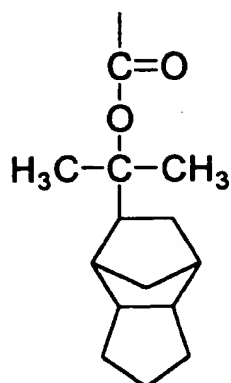
(I-2)



(I-3)

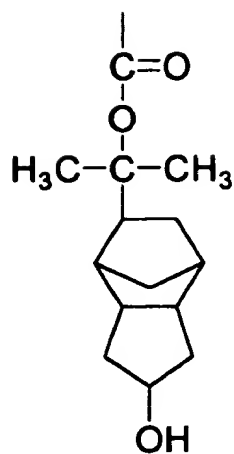
【0026】

【化 1 0】

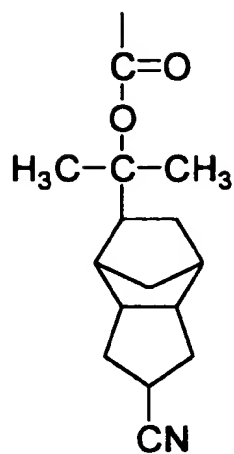


(I-4)

【 0 0 2 7】

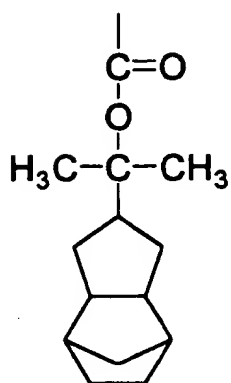


(I-5)



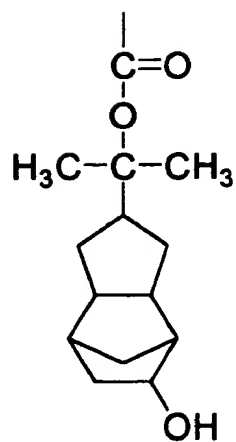
(I-6)

【化 1 1】

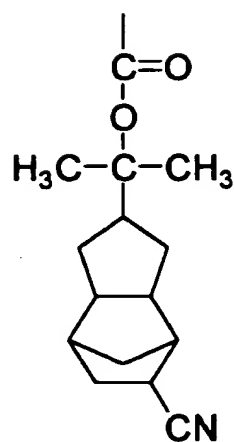


(I-7)

【 0 0 2 8】

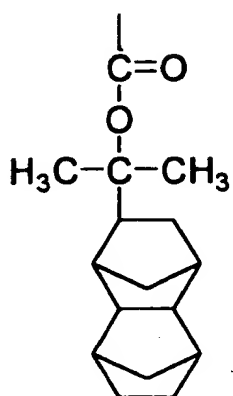


(I-8)

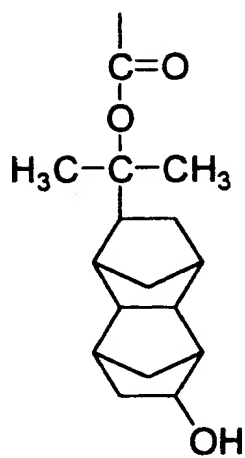


(I-9)

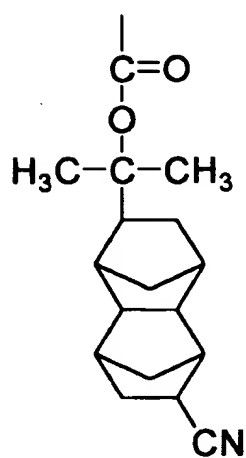
【化 1 2】



(I-10)



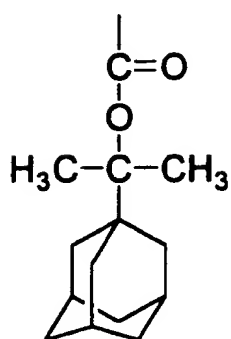
(I-11)



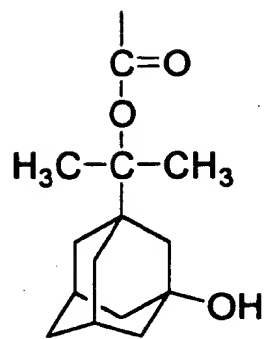
(I-12)

【0029】

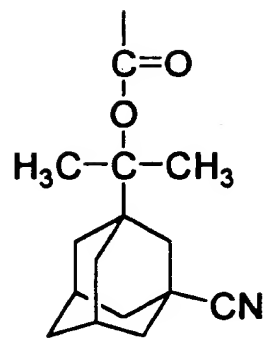
【化 1 3】



(I-13)



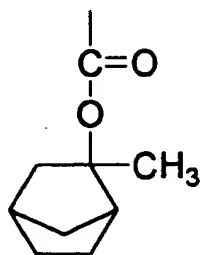
(I-14)



(I-15)

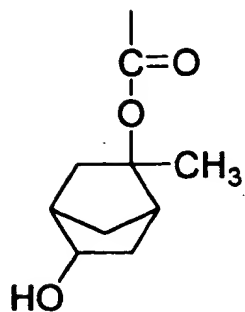
【0030】

【化 1 4】

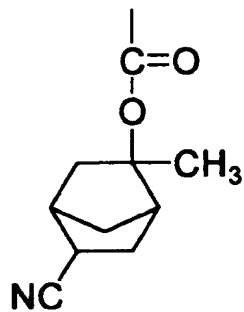


(I-16)

【0031】

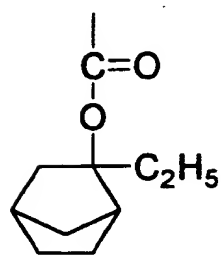


(I-17)



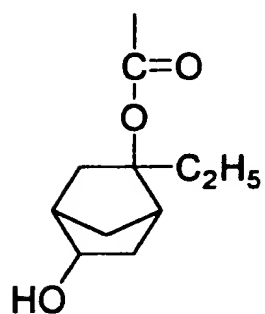
(I-18)

【化 1 5】

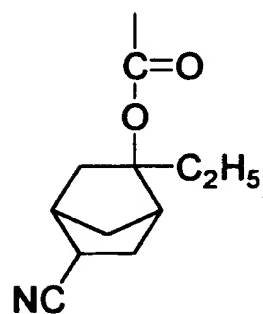


(I-19)

【0032】

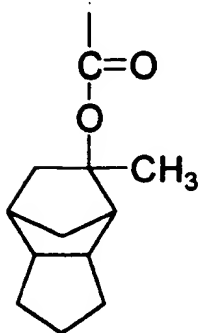


(I-20)



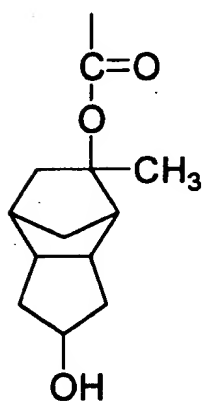
(I-21)

【化 1 6】

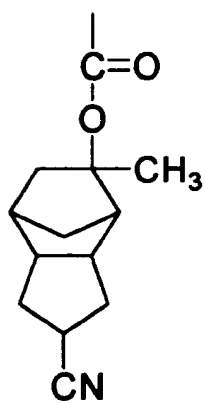


(I-22)

【0033】

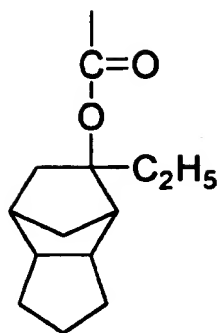


(I-23)

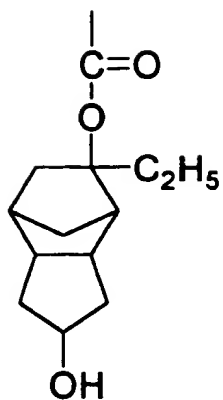


(I-24)

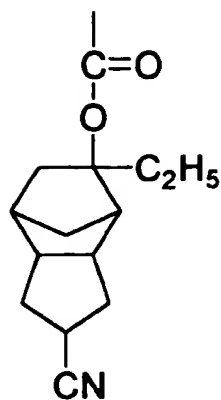
【化 17】



(I-25)



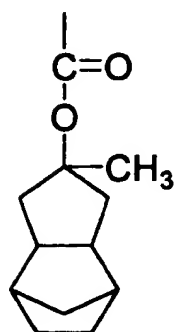
(I-26)



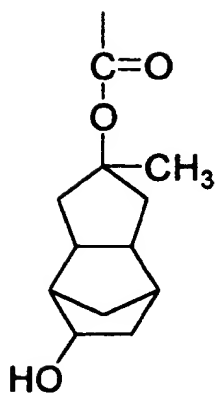
(I-27)

【0034】

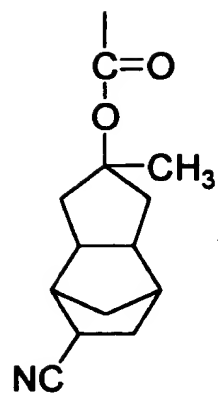
【化 18】



(I-28)



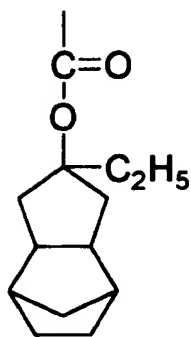
(I-29)



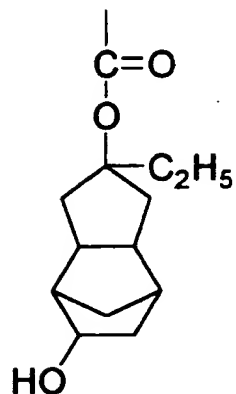
(I-30)

【0035】

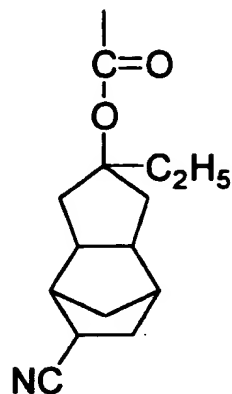
【化 19】



(I-31)



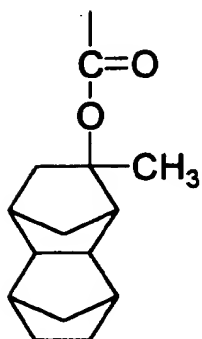
(I-32)



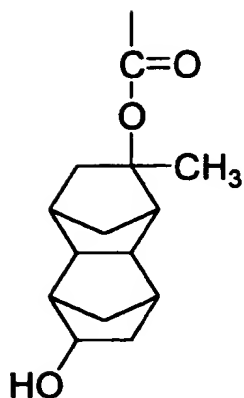
(I-33)

【0036】

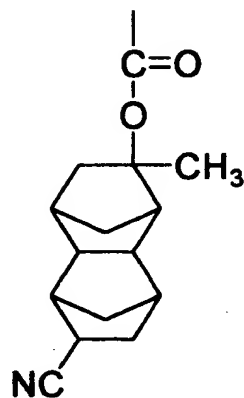
【化 20】



(I-34)



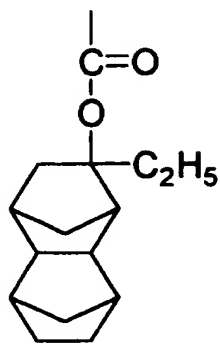
(I-35)



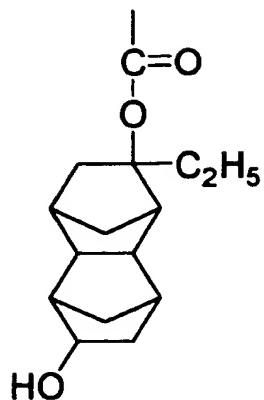
(I-36)

【0037】

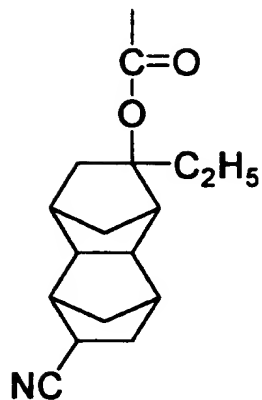
【化 2 1】



(I-37)



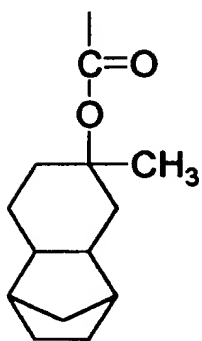
(I-38)



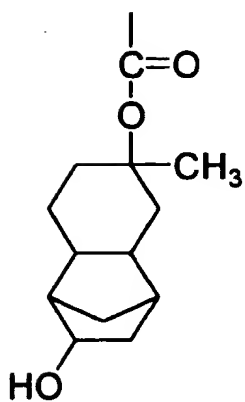
(I-39)

【0038】

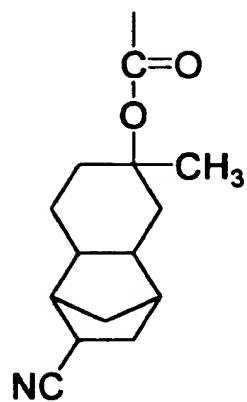
【化 2 2】



(I-40)



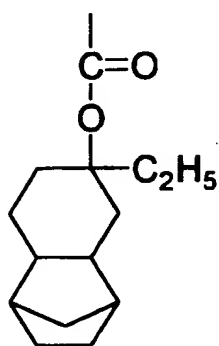
(I-41)



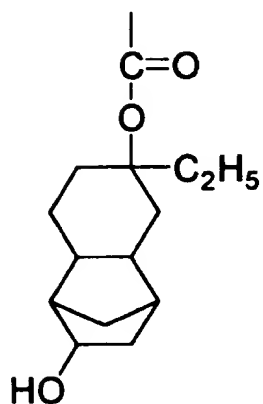
(I-42)

【0039】

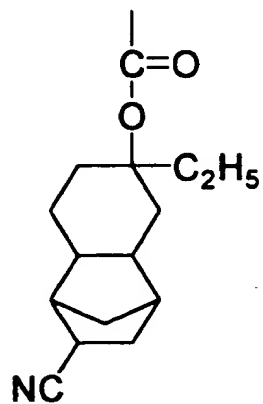
【化 2 3】



(I-43)



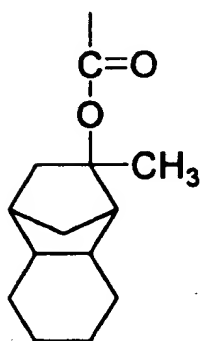
(I-44)



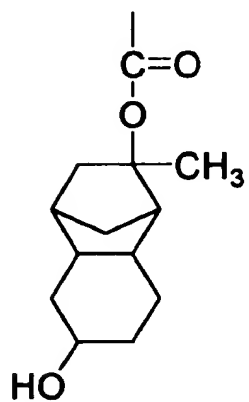
(I-45)

【0040】

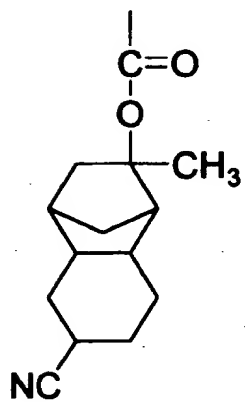
【化 2 4】



(I-46)



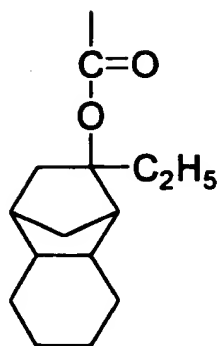
(I-47)



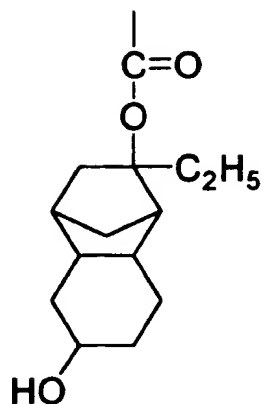
(I-48)

【0041】

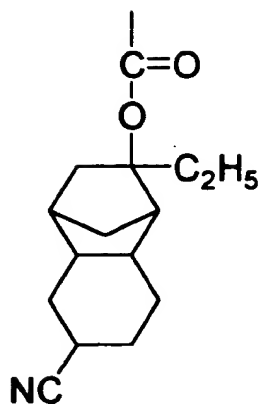
【化 25】



(I-49)



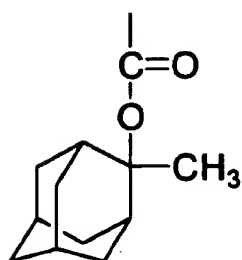
(I-50)



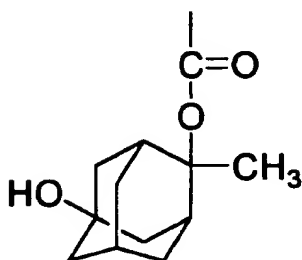
(I-51)

【0042】

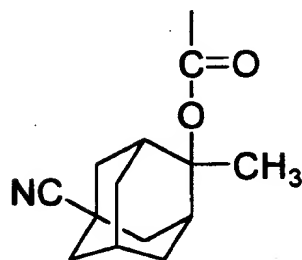
【化 26】



(I-52)



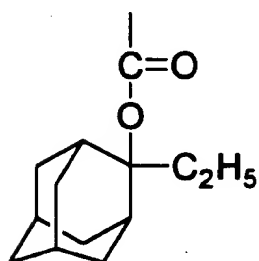
(I-53)



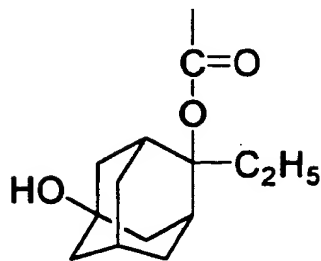
(I-54)

【0043】

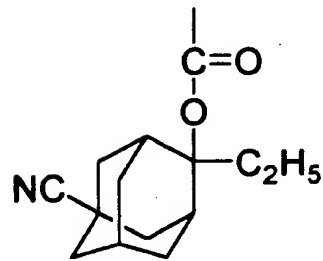
【化 27】



(I-55)



(I-56)



(I-57)

【0044】

これらの酸解離性有機基 (I) のうち、*t*-ブトキシカルボニル基や、式 (I-1)、式 (I-2)、式 (I-10)、式 (I-11)、式 (I-13)、式 (I-14)、式 (I-16)、式 (I-17)、式 (I-22)、式 (I-23)、式 (I-34)、式 (I-35)、式 (I-52) または式 (I-53) で表される基等が好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、酸解離性有機基 (I) および酸解離性有機基 (II) 以外の好ましい酸解離性有機基 (以下、「酸解離性有機基 (III)」という。) としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の (シクロ) アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェネチルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；

【 0 0 4 6 】

1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-*n*-プロポキシエトキシカルボニル基、1-*i*-プロポキシエトキシカルボニル基、1-*n*-ブトキシエトキシカルボニル基、1-(2'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-*t*-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシ)エトキシカルボニル基等の 1-(シクロ) アルキルオキシエトキシカルボニル基；1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'-*t*-ブチルフェノキシ)エ

トキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ)エトキシカルボニル基等の
1-アリーロキシエトキシカルボニル基；

1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルベンジルオ
キシ)エトキシカルボニル基、1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、1
-(4'-t-ブチルフェネチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アラル
キルオキシエトキシカルボニル基；

【0047】

メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボ
ニル基、n-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、i-プロポキシカル
ボニルメトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、
2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシ
カルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカ
ルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニ
ル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；

メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカ
ルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニ
ルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシ
カルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシ
カルボニルメチル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基
等の(シクロ)アルコキシカルボニルメチル基；

フェノキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニルメチル基
、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基
；

ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル
メチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェネチルオ
キシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

【0048】

2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-n-
プロポキシカルボニルエチル基、2-i-プロポキシカルボニルエチル基、2-

n-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-t-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の2-(シクロ)アルコキシカルボニルエチル基；

2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；

2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や、

テトラヒドロフランオキシカルボニル基、テトラヒドロピランオキシカルボニル基

等を挙げることができる。

【0049】

これらの酸解離性有機基(III)のうち、基-COOR'〔但し、R'は炭素数1～19の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕または基-COOCH₂COOR''〔但し、R''は炭素数1～17の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕に相当するものが好ましい。

【0050】

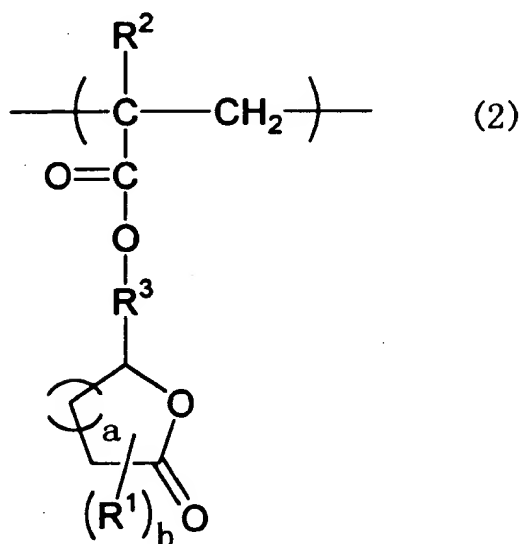
樹脂(A)は、ラクトン環構造(1)と、酸解離性有機基(I)、酸解離性有機基(II)、酸解離性有機基(III)等の酸解離性基とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であり、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となるものである限りは特に限定されるものではなく、付加重合系樹脂、重付加重合系樹脂あるいは重縮合系樹脂の何れでもよいが、好ましくは付加重合系樹脂である。

本発明における樹脂(A)としては、放射線に対する透明性等の観点から、芳香族環をもたないか、あるいは芳香族環の含量が可及的に少ない樹脂が好ましい

本発明における好ましい樹脂（Ａ）としては、例えば、下記式（２）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（２）」という。）および／または下記式（３）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」という。）を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂（以下、「樹脂（Ａ１）」という。）を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

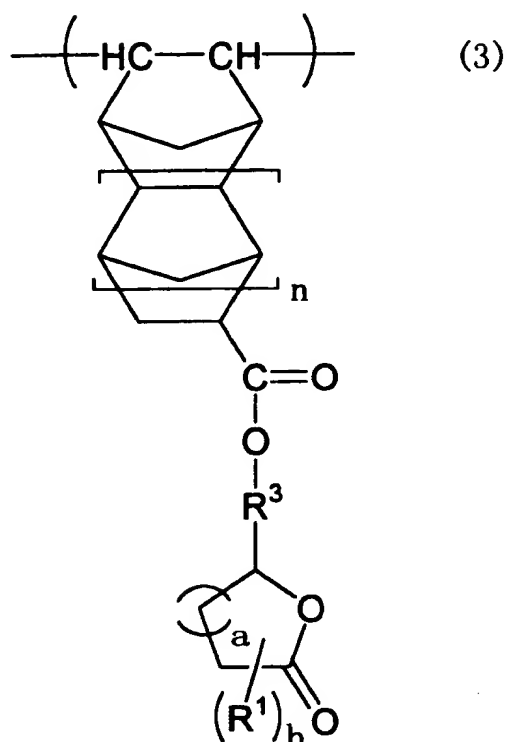
【化 2 8】



〔式（２）において、 a は１～３の整数であり、 b は０～９の整数であり、 R^1 は１価の有機基を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 R^3 は主鎖炭素数１～５の直鎖状もしくは分岐状の２価の炭化水素基またはその誘導体を示す。

【0 0 5 2】

【化 29】



〔式 (3) において、 a は 1～3 の整数であり、 b は 0～9 の整数であり、 n は 0～2 の整数であり、 R^1 は 1 価の有機基を示し、 R^3 は主鎖炭素数 1～5 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の炭化水素基またはその誘導体を示す。〕

【0053】

式 (2) および式 (3) において、 R^3 の炭素数 1～5 の直鎖状もしくは分岐状の 2 価の炭化水素基またはその誘導体としては、例えば、メチレン基、1-メチルー1, 1-エチレン基、エチレン基、プロピレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヒドロキシメチレン基、1-ヒドロキシ-1, 1-エチレン基、1-ヒドロキシ-1, 2-エチレン基、2-ヒドロキシ-1, 2-エチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、3-ヒドロキシトリメチレン基等を挙げることができる。

これらの 2 価の炭化水素基またはその誘導体のうち、特に、メチレン基、エチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基等が好ましい。

また、式 (2) および式 (3) において、 a としては特に 1 が好ましく、 b としては特に 0～2 が好ましく、 n としては特に 0 または 1 が好ましい。

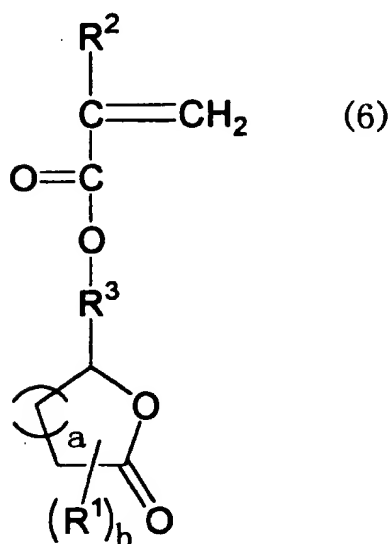
樹脂（Ａ１）において、繰返し単位（２）および繰返し単位（３）はそれぞれ、単独でまたは２種以上が存在することができ、また繰返し単位（２）の R^1 と繰返し単位（３）の R^1 および繰返し単位（２）の R^3 と繰返し単位（３）の R^3 とは、それぞれ相互に同一でも異なってもよい。

【 0 0 5 4 】

繰返し単位 (2) を与える重合性不飽和単量体は、下記式 (6) で表される化合物 (以下、「(メタ) アクリル酸誘導体 (α)」という。) からなる。

【0 0 5 5】

【化 3 0】



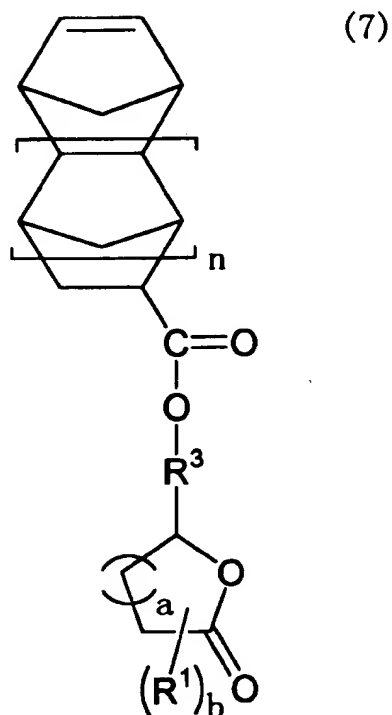
〔式(6)において、 a 、 b 、 R^1 、 R^2 および R^3 は式(2)におけるそれぞれ a 、 b 、 R^1 、 R^2 および R^3 と同義である。〕

【 0 0 5 6 】

また、繰返し単位(3)を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、下記式(7)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(α)」という。)を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

【化 3 1】



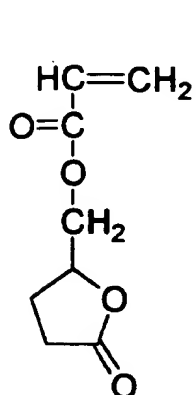
〔式 (7) において、 a 、 b 、 n 、 R^1 および R^3 は式 (3) におけるそれぞれ a 、 b 、 n 、 R^1 および R^3 と同義である。〕

【0058】

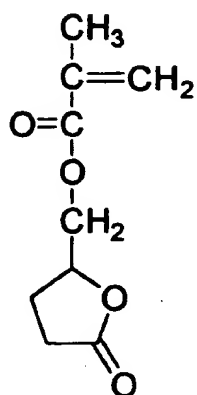
(メタ) アクリル酸誘導体 (α) の好ましい具体例としては、下記式 (6-1) ~ (6-28) に示す化合物等を挙げることができる。

【0059】

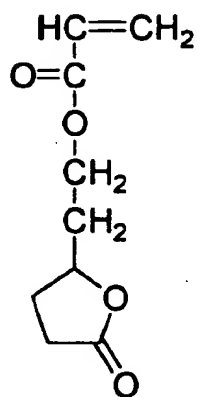
【化 3 2】



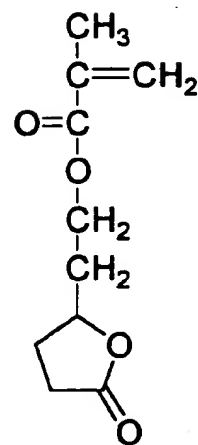
(6-1)



(6-2)



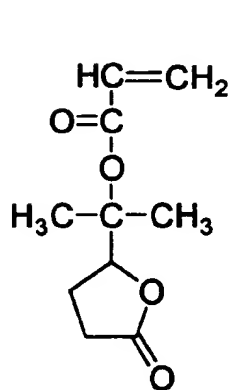
(6-3)



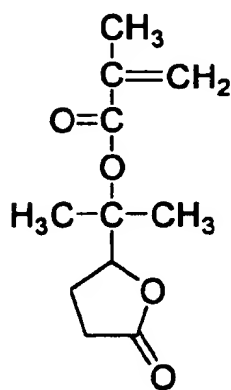
(6-4)

【0060】

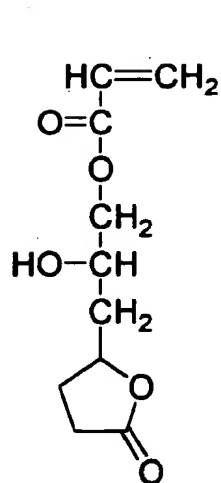
【化 3 3】



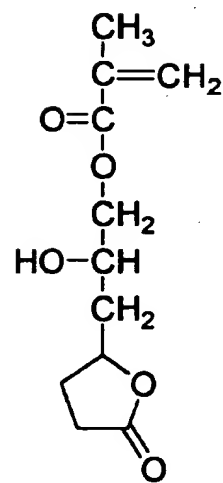
(6-5)



(6-6)



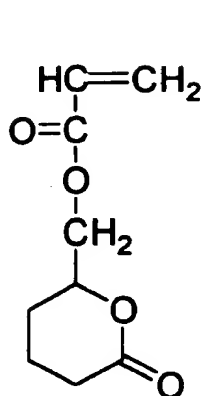
(6-7)



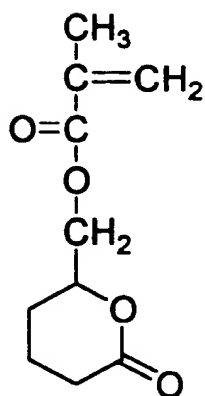
(6-8)

【0061】

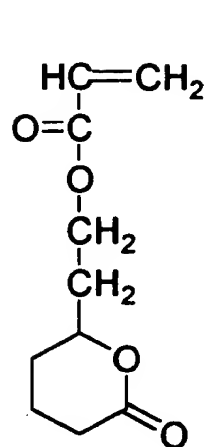
【化 3 4】



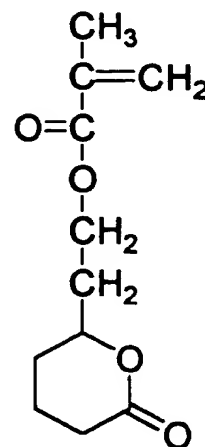
(6-9)



(6-10)



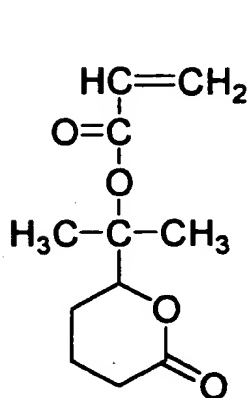
(6-11)



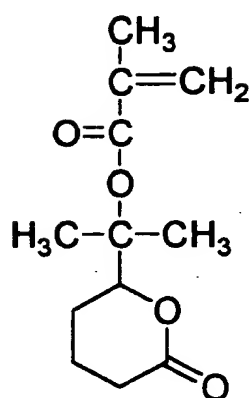
(6-12)

【 0 0 6 2】

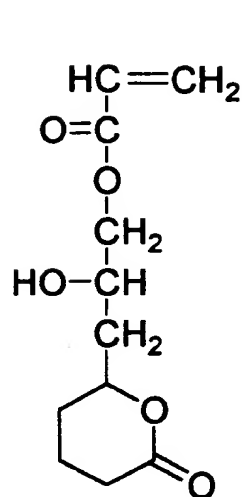
【化 3 5】



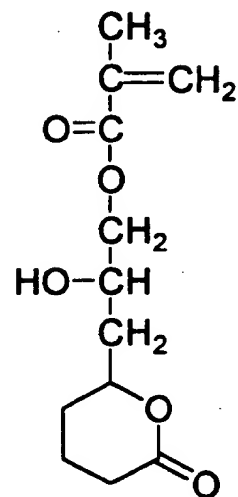
(6-13)



(6-14)



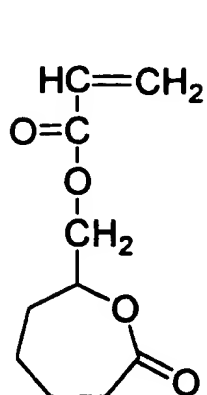
(6-15)



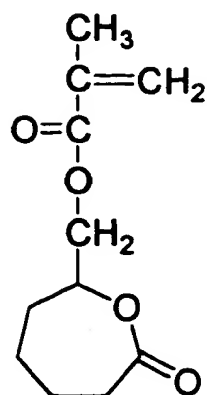
(6-16)

【 0 0 6 3】

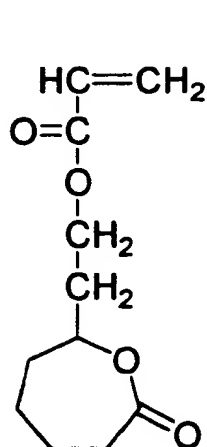
【化 3 6】



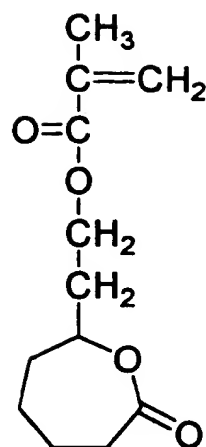
(6-17)



(6-18)



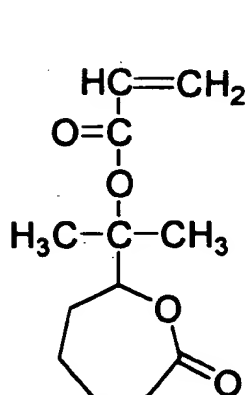
(6-19)



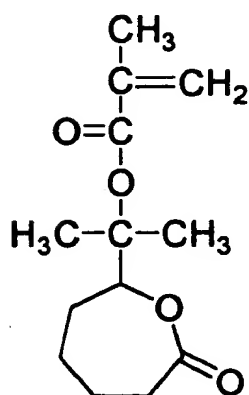
(6-20)

【0064】

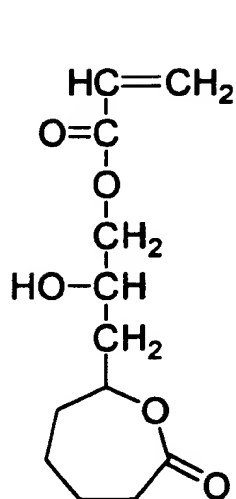
【化 3 7】



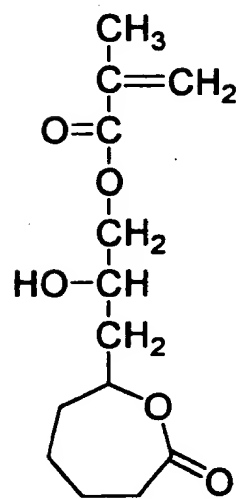
(6-21)



(6-22)



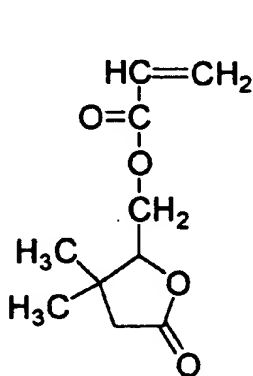
(6-23)



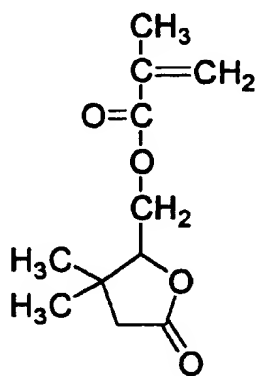
(6-24)

【0065】

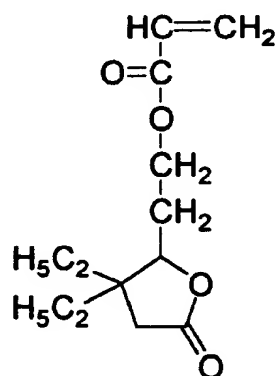
【化 38】



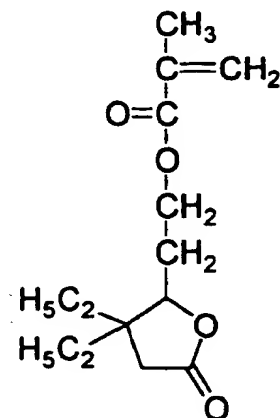
(6-25)



(6-26)



(6-27)



(6-28)

【0066】

これらの（メタ）アクリル酸誘導体（α）のうち、特に、式（6-1）、式（6-2）、式（6-25）または式（6-26）で表される化合物等が好ましい。

【0067】

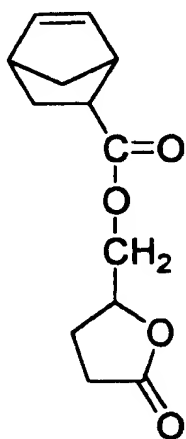
（メタ）アクリル酸誘導体（α）は、例えば、4-ヒドロキシメチル-γ-ブチロラクトンと（メタ）アクリル酸クロライドとのエステル化反応等により合成することができる。

【0068】

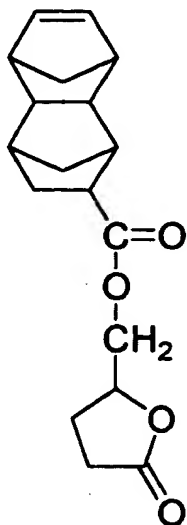
また、ノルボルネン誘導体（α）の好ましい具体例としては、下記式（7-1）～（7-28）に示す化合物等を挙げることができる。

【0069】

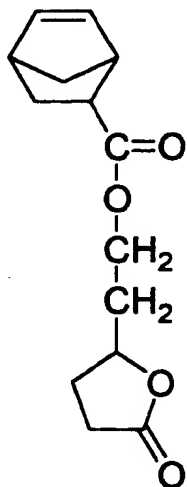
【化 3 9】



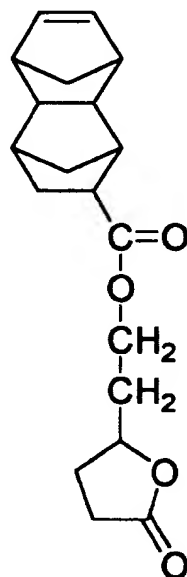
(7-1)



(7-2)



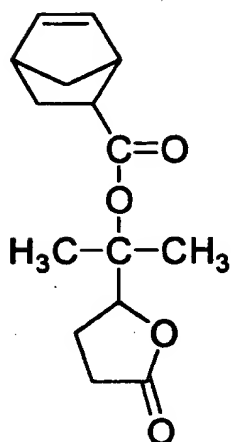
(7-3)



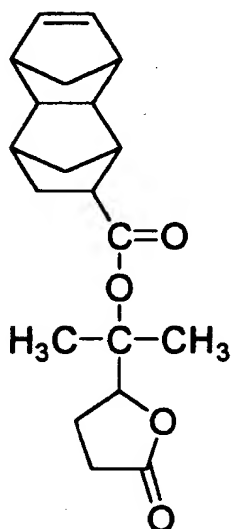
(7-4)

【0070】

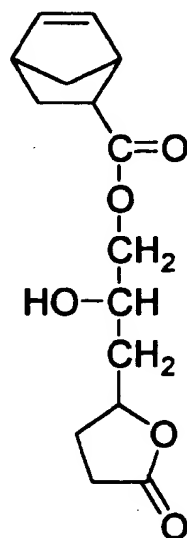
【化 4 0】



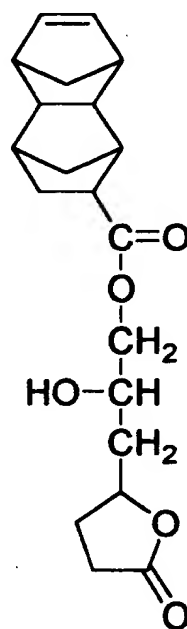
(7-5)



(7-6)



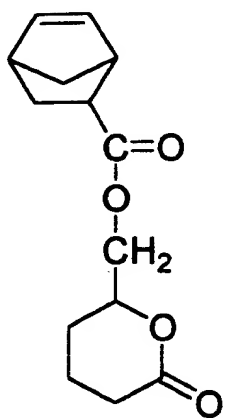
(7-7)



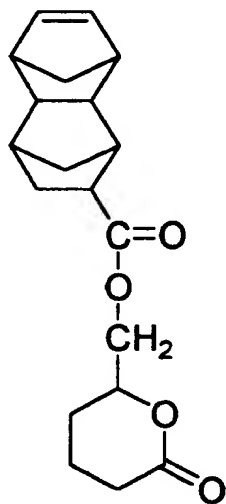
(7-8)

【0071】

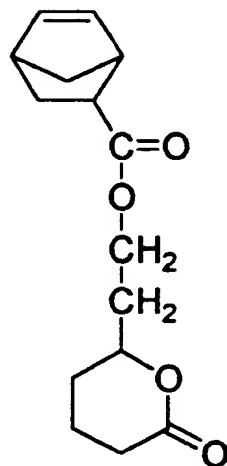
【化 4 1】



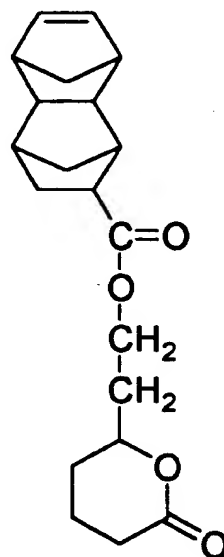
(7-9)



(7-10)



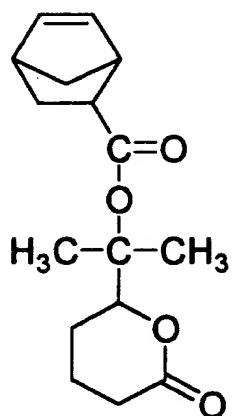
(7-11)



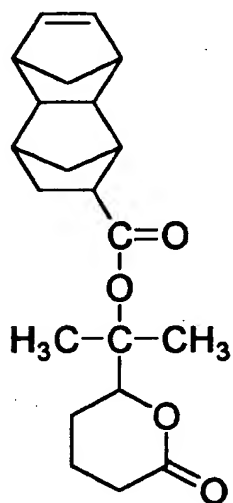
(7-12)

【0072】

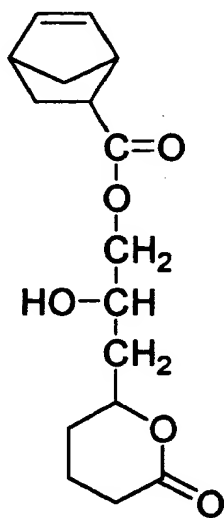
【化 4 2】



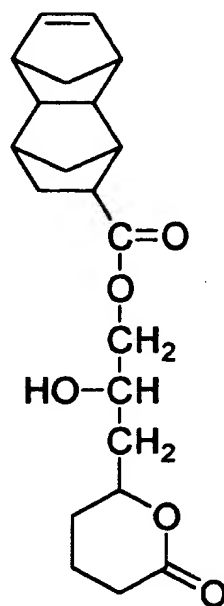
(7-13)



(7-14)



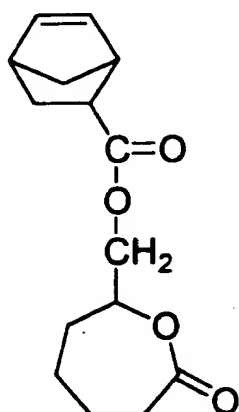
(7-15)



(7-16)

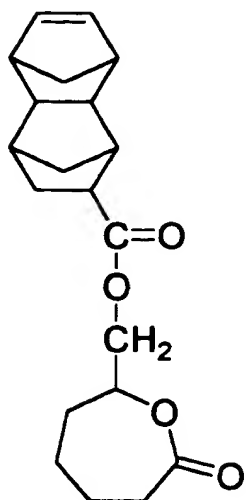
【0073】

【化 4 3】

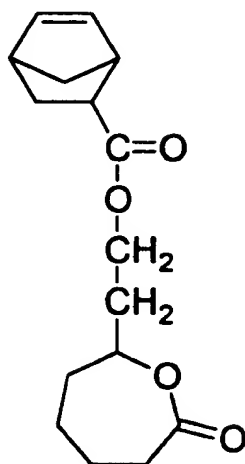


(7-17)

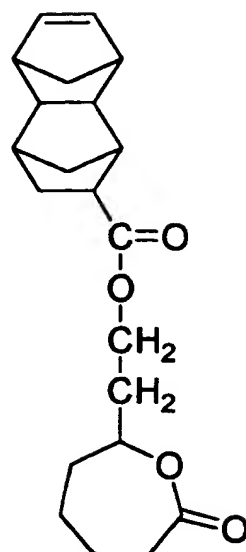
【0074】



(7-18)

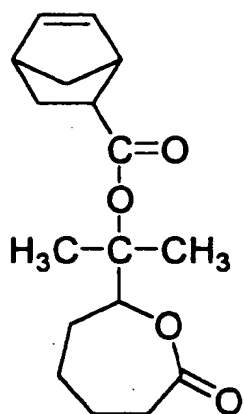


(7-19)



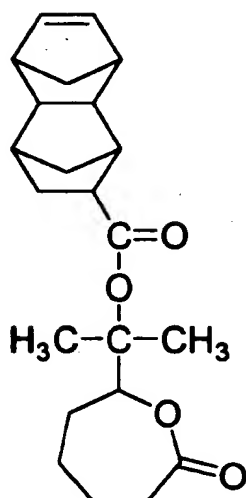
(7-20)

【化 4 4】

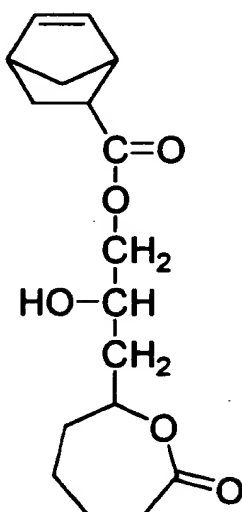


(7-21)

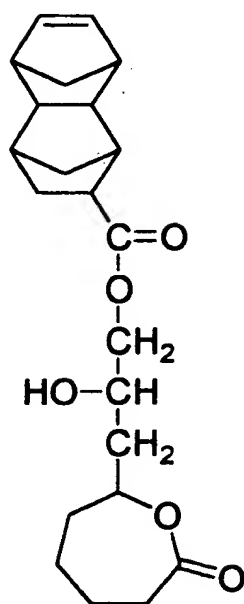
【0075】



(7-22)

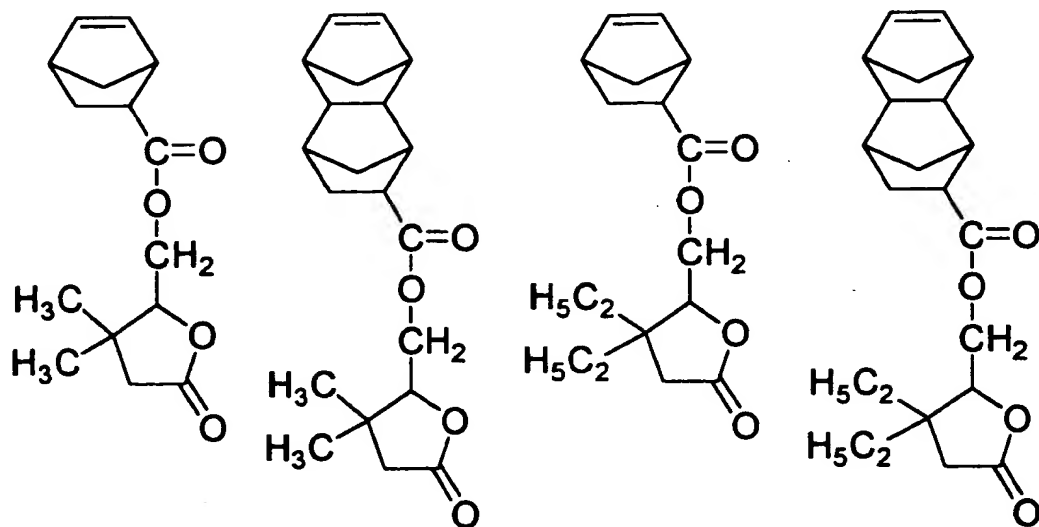


(7-23)



(7-24)

【化 45】



(7-25)

(7-26)

(7-27)

(7-28)

【0076】

ノルボルネン誘導体 (α) は、例えば、前記 (メタ) アクリル酸誘導体 (α) とシクロペンタジエン等とのディールス・アルダー反応等により合成することができる。

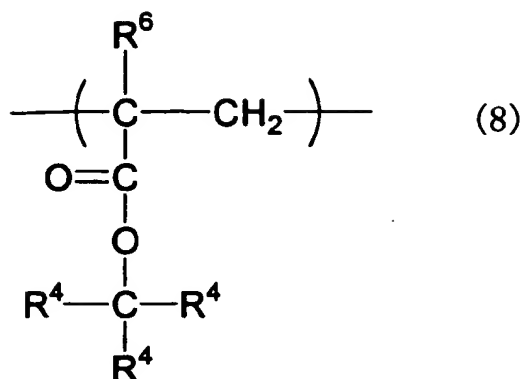
【0077】

樹脂 (A1) は、通常、繰返し単位 (2) および／または繰返し単位 (3) に加えて、さらに他の繰返し単位を 1 種以上有する。

前記他の繰返し単位の好ましい例としては、下記式 (8) で表される単位 (以下、「繰返し単位 (8)」という。)、下記式 (9) で表される単位 (以下、「繰返し単位 (9)」という。)) および下記式 (10) で表される単位 (以下、「繰返し単位 (10)」という。)) の群から選ばれる少なくとも 1 種を挙げることができる。

【0078】

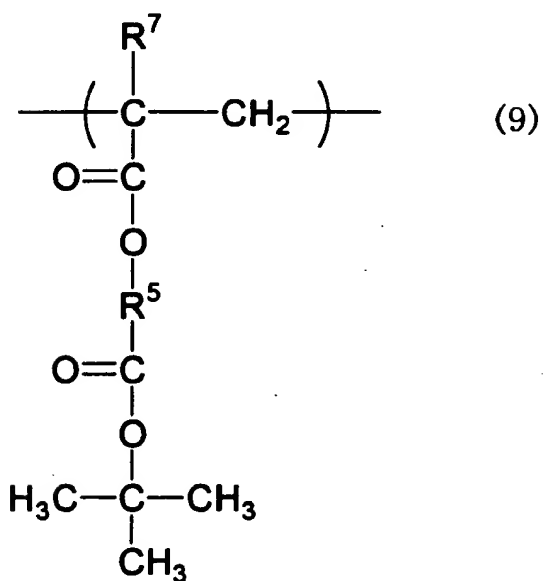
【化 4 6】



〔式（8）において、 R^4 は式（4）における R^4 と同義であり、 R^6 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0079】

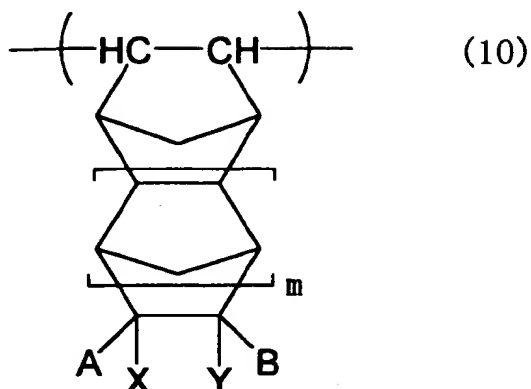
【化 4 7】



〔式（9）において、 R^5 は式（5）における R^5 と同義であり、 R^7 は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0080】

【化 48】



〔式（10）において、AおよびBは相互に独立に水素原子または酸の存在下で解離して酸性官能基を生じる炭素数20以下の酸解離性基を示し、かつAおよびBの少なくとも1つが該酸解離性基であり、XおよびYは相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状の1価のアルキル基を示し、mは0～2の整数である。〕

【0081】

繰返し単位（8）を与える重合性不飽和単量体は、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基を酸解離性有機基（I）に変換した化合物（以下、「（メタ）アクリル酸誘導体（β-1）」という。）からなり、また繰返し単位（9）を与える重合性不飽和単量体は、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基を酸解離性有機基（II）に変換した化合物（以下、「（メタ）アクリル酸誘導体（β-2）」という。）からなる。

【0082】

式（10）において、AおよびBの酸解離性基としては、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基や、酸解離性有機基(III)のうち、基-COOR'〔但し、R'は炭素数1～19の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕または基-COOCH₂COOR''〔但し、R''は炭素数1～17の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕に相当するものが好ましく、特に、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基等が好ましい。

また、XおよびYの炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

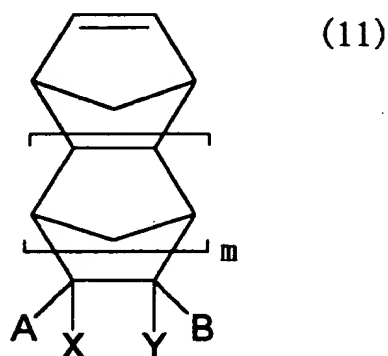
また、式(10)におけるmとしては、0または1が好ましい。

【0083】

繰返し単位(10)を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、下記式(11)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(β -1)」という。)を挙げるができる。

【0084】

【化49】



[式(11)において、A、B、X、Yおよびmは式(10)のそれぞれA、B、X、Yおよびmと同義である。]

【0085】

ノルボルネン誘導体(β -1)のうち、mが0の化合物の具体例としては、

- 5-メトキシカルボニルノルボルネン、
- 5-エトキシカルボニルノルボルネン、
- 5-n-プロポキシカルボニルノルボルネン、
- 5-i-プロポキシカルボニルノルボルネン、
- 5-n-ブトキシカルボニルノルボルネン、
- 5-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルノルボルネン、

5 - (1' - メチルプロポキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - t - ブトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - シクロヘキシルオキシカルボニルノルボルネン、
 5 - (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - フェノキシカルボニルノルボルネン、
 5 - (1' - エトキシエトキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - (1' - シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルノルボルネン、
 5 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルノルボルネン、

【 0 0 8 6 】

5 - メチル - 5 - メトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - エトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - n - プロポキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - i - プロポキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - n - ブトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - (2' - メチルプロポキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - (1' - メチルプロポキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - t - ブトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - フェノキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - (1' - エトキシエトキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - (1' - シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルノルボルネン、
 5 - メチル - 5 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルノルボルネン、

【0087】

5, 6-ジ(メトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(エトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(n-プロポキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(i-プロポキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(n-ブトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(2'-メチルプロポキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(1'-メチルプロポキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(フェノキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(1'-エトキシエトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)ノルボルネン、
 5, 6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ノルボルネン
 等を挙げることができる。

【0088】

また、ノルボルネン誘導体(β-1)のうち、mが1の化合物の具体例としては

8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-
 3-エン、
 8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-
 3-エン、
 8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ド
 デカ-3-エン、
 8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ド

デカ-3-エン、

8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデ
カ-3-エン、

8-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}
.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}
.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデ
カ-3-エン、

8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[4.
4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ
-3-エン、

8-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}
.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4
.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.
1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}
.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}
.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0089】

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.
1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

- $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$
 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-i-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$
 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$.
 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4. 4
 . 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ[4. 4
 . 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$.
 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0.
 $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラ
 シクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$.
 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-(1'-エトキシエトキシ)カルボニルテトラシクロ[4. 4
 . 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニルテトラシ
 クロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4
 . 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4
 . 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4. 4
 . 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

【0090】

8, 9-ジ (メトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (エトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (n-プロポキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (i-プロポキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (n-ブトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (2'-メチルプロポキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (1'-メチルプロポキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (t-ブトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (シクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (フェノキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (1'-エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン、

8, 9-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン

等を挙げることができる。

【0091】

これらのノルボルネン誘導体 (β -1) のうち、5-*tert*-ブトキシカルボニルノルボルネン、5, 6-ジ (*tert*-ブトキシカルボニル) ノルボルネン、5, 6-ジ (*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ノルボルネン、8-*tert*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-*tert*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカ-3-エン等が好ましい。

【0092】

さらに、樹脂 (A1) は、繰返し単位 (8)、繰返し単位 (9) および繰返し単位 (10) 以外の繰返し単位 (以下、「他の繰返し単位」という。) を1種以上有することもできる。

他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体のうち、単官能性単量体としては、例えば、

(メタ) アクリル酸ノルボルニル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ) アクリル酸1-メチルアダマンチル、(メタ) アクリル酸シクロプロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ) アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニル

エチル、(メタ) アクリル酸 2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ) アクリル酸 2-(4'-メトキシシクロヘキシル) オキシカルボニルエチル等の脂環式炭化水素骨格を有する(メタ) アクリル酸エステル類；

(メタ) アクリル酸 4-カルボキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等のカルボキシル基含有脂環式炭化水素骨格を有する(メタ) アクリル酸エステル類；

【0093】

ノルボルネン(即ち、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、

5-メチルノルボルネン、

5-エチルノルボルネン、

5-ヒドロキシノルボルネン、

5-ヒドロキシメチルノルボルネン、

テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-フルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-フルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8, 8-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

【0094】

8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9, 9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ[4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、

8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-(2', 2', 2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(2', 2', 2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0095】

ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカ-3-エン、トリシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{1,8}]ウンデカ-9-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{1,8}]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0^{1,6}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,12}]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0^{1,6}]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ[7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]ペンタデカ-3-エン等の樹脂(A1)の主鎖に脂環式炭化水素骨格を導入しうる化合物；

【0096】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル等の他の(メタ

) アクリル酸エステル類；

α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸 n -プロピル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸 n -ブチル等の α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ) アクリルアミド、 N 、 N -ジメチル (メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N -ビニル- ϵ -カプロラクタム、 N -ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはその無水物類；

(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-カルボキシブチル等の他のカルボキシル基含有不飽和カルボン酸エステル類；前記カルボキシル基含有脂環式炭化水素骨格を有する (メタ) アクリル酸エステル類、前記不飽和カルボン酸類あるいは前記他のカルボキシル基含有不飽和カルボン酸エステル類中のカルボキシル基を、下記する酸解離性有機基 (以下、「酸解離性有機基 (IV)」という。) に変換した化合物等を挙げることができる。

【0097】

酸解離性有機基 (IV) としては、例えば、カルボキシル基の水素原子を、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等で置換した基を挙げることができる。但し、酸解離性有機基 (IV) は、(メタ) アクリル酸中のカルボキシ

ル基を酸解離性有機基 (IV) に変換した化合物が (メタ) アクリル酸誘導体 (β -1) あるいは (メタ) アクリル酸誘導体 (β -2) に相当する場合を含まない。

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、ブロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、ブロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

また、前記 1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- n -プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1- n -ブトキシカルボニルエチル基、1- t -ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0098】

また、前記 1-分岐アルキル基としては、例えば、 i -プロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリーソプロピルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- t -ブチルシリル基、トリー- t -ブチルシ

リル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-*t*-ブチルゲルミル基、トリー-*t*-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0099】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、3-オキソシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、2-オキソ-4-メチル-4-テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0100】

また、他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体のうち、多官能性単量体としては、例えば、

1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の脂環式炭化水素骨格を有する多官能性単量体や、

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート

等を挙げることができる。

【0101】

本発明における樹脂(A1)としては、繰返し単位(2)および繰返し単位(3)以外の繰返し単位として、その主鎖および／または側鎖に脂環式炭化水素骨格を有する単位を含有する樹脂が好ましく、脂環式炭化水素骨格を有する繰返し単位(8)、脂環式炭化水素骨格を有する繰返し単位(9)および繰返し単位(10)の群から選ばれる少なくとも1種を含有する樹脂がさらに好ましい。

【0102】

樹脂(A1)において、繰返し単位(2)および繰返し単位(3)の合計含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10～70モル%、好ましくは10～60モル%、さらに好ましくは15～60モル%である。この場合、前記合計含有率が10モル%未満では、現像性が低下して現像残りが発生しやすくなる傾向があり、一方70モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰返し単位(8)、繰返し単位(9)および繰返し単位(10)の合計

含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5～70モル%、好ましくは5～60モル%、さらに好ましくは10～60モル%である。この場合、前記合計含有率が5モル%未満では、レジストとしての解像度やドライエッチング耐性が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、現像性が低下して現像残りが発生しやすくなる傾向がある。

さらに、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、60モル%以下、好ましくは50モル%以下である。

【0103】

樹脂(A1)は、例えば、(メタ)アクリル酸誘導体(α)および/またはノルボルネン誘導体(α)を、好ましくは(メタ)アクリル酸誘導体($\beta-1$)、(メタ)アクリル酸誘導体($\beta-2$)およびノルボルネン誘導体($\beta-1$)の群から選ばれる少なくとも1種と共に、場合によりさらに他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体と共に、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。なお、ノルボルネン誘導体(α)あるいは他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体としてノルボルネンやノルボルネン誘導体を使用する場合には、さらに無水マレイン酸を共重合させることが好ましく、それにより、得られる樹脂(A1)の分子量を所望の値にまで大きくすることができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～90℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0104】

樹脂（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「 M_w 」という。）は、通常、3,000～300,000、好ましくは4,000～200,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。この場合、樹脂（A）の M_w が3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂（A）の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「 M_n 」という。）との比（ M_w/M_n ）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

なお、樹脂（A）は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂（A）の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

本発明において、樹脂（A）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0105】

（B）成分

次に、本発明における（B）成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（B）」という。）からなる。

酸発生剤（B）は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂（A）中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤（B）としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含

有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤 (B) の例としては、下記のものを挙げることができる。

【0106】

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム *n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、

ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム *n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、

4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウム *p*-トルエンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルス

ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチル
スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベン
ジル・メチルスルホニウム p-トルエンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフ
チルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-
ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-
1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチ
ル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-
シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、
4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネ
ート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホ
ネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタ
ンスルホネート、

【0107】

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタ
ンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフ
ルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェ
ニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテト
ラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-n-ブト
キシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンス
ルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラ
ヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1'-メトキシ
エトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスル
ホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフ
ェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1
-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-
エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフル
オロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチル

テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*i*-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*n*-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、
 4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル-1-テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル-1-テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル-1-テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート
 等を挙げることができる。

【0108】

ハロゲン含有化合物：

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げるすることができる。

好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等の(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4'-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げるすることができる。

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げるすることができる。

。好ましいジアゾケトンの具体例としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0109】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることがで

きる。

【0110】

これらの酸発生剤 (B) のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ビス (4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

【0111】

本発明において、酸発生剤 (B) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤 (B) の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂 (A) 100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、酸発生剤 (B) の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0112】

各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤（Ｂ）から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

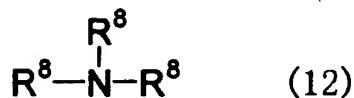
このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（ＰＥＤ）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（１２）

【０１１３】

【化５０】



〔式（１２）において、各 R^8 は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【０１１４】

で表される化合物（以下、「含窒素化合物（イ）」という。）、同一分子内に窒素原子を２個有する化合物（以下、「含窒素化合物（ロ）」という。）、窒素原子を３個以上有する重合体（以下、「含窒素化合物（ハ）」という。）、少なくとも１個の水素原子が窒素原子に結合したアミノ基を一つ以上有する化合物の前記窒素原子に結合した水素原子の１個以上がｔ-ブトキシカルボニル基で置換された化合物（以下、「含窒素化合物（ニ）」という。）、他のアミド基含有化合物、ウレア化合物、他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【０１１５】

含窒素化合物（イ）としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0116】

含窒素化合物（ロ）としては、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4'-アミノフェニル）プロパン、2-（3'-アミノフェニル）-2-（4'-アミノフェニル）プロパン、2-（4'-アミノフェニル）-2-（3'-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4'-アミノフェニル）-2-（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1'-（4''-アミノフェニル）-1'-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1'-（4''-アミノフェニル）-1'-メチルエチル〕ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等を挙げることができる。

含窒素化合物（ハ）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0117】

含窒素化合物(ニ)としては、例えば、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等を挙げることができる。

【0118】

前記他のアミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-*n*-ブチルチオウレア等を挙げることができる。

前記他の含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダ

ゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0119】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（イ）、含窒素化合物（ロ）、含窒素化合物（ニ）、含窒素複素環化合物が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂（A）100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0120】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。

このような脂環族添加剤としては、例えば、

1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチル、3-アダマンタンカルボン酸 α -ブチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ α -ブチル、1-アダマンタン酢酸 α -ブチル、3-アダマンタン酢酸 α -ブチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ α -ブチル、

ートブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸トブチル、デオキシコール酸トブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸トブチル、リトコール酸トブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類等を挙げることができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂（A）100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0121】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo.75, 同No.95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171, 同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430, 同FC431（住友スリーエム

(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂(A)と酸発生剤(B)との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0122】

組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル

アセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*t*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0123】

n-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン

酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0124】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

【0125】

レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型ポジ型レジストとして有用である。

前記化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性有機基の解離反応が

円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0126】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0127】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-

プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0128】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw :

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：

組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1 μ mのレジスト被膜につ

いて、波長 1 9 3 n m における吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

感度：

基板として、表面に膜厚 5 2 0 Å の DeepUV30 (ブルワー・サイエンス (Brewer Science) 社製) 膜を形成したシリコンウエハー (A R C) を用い、組成物溶液を、各基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表 2 に示す条件で P B を行って形成した膜厚 0. 4 μ m のレジスト被膜に、(株) ニコン製 A r F エキシマレーザー露光装置 (レンズ開口数 0. 5 5、露光波長 1 9 3 n m) により、マスクパターンを介して露光した。その後、表 2 に示す条件で P E B を行ったのち、実施例 1 ~ 7 では 2. 3 8 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、比較例 1 では 2. 3 8 × 1 / 5 0 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、それぞれ 2 5 ° C で 6 0 秒間現像し、また実施例 8 ~ 1 1 では 2. 3 8 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、2 5 ° C で 4 0 秒間現像した。その後水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅 0. 1 8 μ m のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【 0 1 2 9 】

解像度：

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

現像欠陥：

光学顕微鏡により現像欠陥の有無および程度を観察し、さらにケー・エル・エー・テンコール (株) 製の K L A 欠陥検査装置を用いて、下記手順により評価した。

K L A 欠陥検査装置を用いる評価手順：

寸法 0. 1 5 μ m 以上の欠陥を検出できるように感度を設定した K L A 欠陥検査装置を用い、アレイモードにて観察して、比較用イメージとピクセル単位の重ね合わせにより生じる差異から抽出されるクラスターおよびアンクラスターのウエハー 1 枚当たりの欠陥総数を測定した。

パターン形状：

線幅 $0.20\ \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の方形状断面の下辺寸法 L_1 と上下辺寸法 L_2 とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_2 / L_1 \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとした。

【0130】

〈単量体の合成〉

合成例 1

(a) 酸化反応

内容積 2 リットルの 3 口フラスコに、4, 5-ジアセトキシペンタナール 20 g、蒸留水 121 g、塩化メチレン 606 g、リン酸二水素カリウム 14 g、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジノオキシ 2.62 g を仕込み、激しく攪拌しながら、反応液の温度を $5 \sim 10^\circ\text{C}$ に保って、滴下ロートから 13 重量% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 602 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 0.5 時間激しく攪拌した。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (GPC) にて分析した結果、アルデヒド基のカルボキシル基への転化率は 100% であった。

次いで、反応液を静置して、水層と塩化メチレン層に分離したのち、水層を塩化メチレン 300 g で抽出した。その後、塩化メチレン層と塩化メチレンによる抽出液を一緒にしたのち、塩化メチレンを留去して、粗生成物 202 g を得た。この粗生成物を減圧下に蒸発させて、4, 5-ジアセトキシペンタン酸 171 g を得た。このときの収率は、4, 5-ジアセトキシペンタナール基準で 74 モル% であった。

【0131】

(b) 加水分解および閉環反応

内容積 500 ミリリットルの 3 口フラスコに、前記 (a) で得られた 4, 5-ジアセトキシペンタン酸 116 g、25 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 280 g を仕込み、反応液の温度を $75 \sim 80^\circ\text{C}$ に保って 3 時間攪拌した。その後、反応液を 30°C まで冷却したのち、40 重量% 硫酸水溶液 490 g を仕込んだ内容積

1 リットルの 3 口フラスコ中に滴下した。滴下終了後、反応液の温度を 75～80℃ に保って 3 時間攪拌した。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (GPC) にて分析した結果、4, 5-ジアセトキシペンタン酸の 4-ヒドロキシメチル- γ -ブチロラクトンへの転化率は 100% であった。

次いで、反応液を炭酸水素ナトリウムで中和して、塩化メチレン 300 g で 3 回抽出し、塩化メチレンによる各抽出液を一緒にしたのち、塩化メチレンを留去して、粗生成物 46 g を得た。その後、この粗生成物を減圧下に蒸発させて、4-ヒドロキシメチル- γ -ブチロラクトン 34 g を得た。このときの収率は、4, 5-ジアセトキシペンタン酸基準で 57 モル% であった。

【0132】

(c) メタクリル化反応

内容積 1 リットルのナスフラスコに、前記 (b) で得た 4-ヒドロキシメチル- γ -ブチロラクトン 58 g、塩化メチレン 500 g、トリエチルアミン 60.6 g を仕込み、反応液の温度を 0～5℃ に保って攪拌したのち、塩化メタクリロイル 62.5 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間攪拌したのち、反応液の温度を室温に戻して、さらに 6 時間攪拌した。

次いで、反応液をろ別して、副生したトリエチルアミン塩酸塩を分離し、ろ液に酢酸エチル 500 g と n-ヘキサン 500 g を加えて攪拌したのち、炭酸ナトリウム水溶液 1 リットル加えて水洗した。さらに、上層の有機層を蒸留水 1 リットルにて 2 回水洗したのち、有機溶剤を留去して、粗生成物 82 g を得た。その後、この粗生成物を減圧下に蒸発させて、前記式 (6-2) で表される 4-メタクリロイルオキシメチル- γ -ブチロラクトンを 58 g 得た。このときの収率は、4-ヒドロキシメチル- γ -ブチロラクトン基準で 55 モル% であった。

【0133】

合成例 2

塩化メタクリロイル 62.5 g の代わりに塩化アクリロイル 54 g を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、前記式 (6-1) で表される 4-アクリロイルオキシメチル- γ -ブチロラクトンを 50 g 得た。

次いで、4-アクリロイルオキシメチル- γ -ブチロラクトン 50 g を、テト

ラヒドロフラン200ミリリットルに溶解したのち、氷浴中でシクロペンタジエン50ミリリットルを徐々に滴下した。その後、反応液を室温に戻して、12時間攪拌した。このとき、反応液をゲルクロマトグラフィーにより測定したところ、ディールス-アルダー反応が進行していることが確認された。その後、反応液を減圧蒸留して、前記式(7-1)で表される5-[(4- γ -ブチロラクトン)メチルオキシカルボニル]ノルボルネン50gを得た。このときの収率は、4-アクリロイルオキシメチル- γ -ブチロラクトン基準で52モル%であった。

【0134】

合成例3

4-ヒドロキシメチル-3,3-ジメチル- γ -ブチロラクトン144.17g、トリエチルアミン121.2gを、ジクロロメタン500ミリリットルに溶解したのち、氷浴中で塩化アクリロイル100gを徐々に滴下した。その後、反応液を室温に戻して、6時間攪拌した。このとき、反応液をゲルクロマトグラフィーにより測定したところ、エステル化反応が進行していることが確認された。その後、反応液中の固体のトリエチルアミン塩酸塩をろ別したのち、反応液を分液ロートに移して、中性になるまで水洗した。その後、有機層を無水硫酸マグネシウムと混合して脱水して、硫酸マグネシウムをろ別したのち、ジクロロメタンを減圧蒸留して、前記式(6-25)で表される(4-メチレン-3,3-ジメチル- γ -ブチロラクトン)アクリレート158gを得た。このときの収率は、4-ヒドロキシメチル-3,3-ジメチル- γ -ブチロラクトン基準で80%であった。

【0135】

合成例4

4-ヒドロキシメチル-3,3-ジメチル- γ -ブチロラクトン144.17g、トリエチルアミン121.2gを、ジクロロメタン500ミリリットルに溶解したのち、氷浴中で塩化メタクリロイル115gを徐々に滴下した。その後、反応液を室温に戻して、6時間攪拌した。このとき、反応液をゲルクロマトグラフィーにより測定したところ、エステル化反応が進行していることが確認された。その後、合成例3と同様に処理して、前記式(6-26)で表される(4-メチレ

ン-3, 3-ジメチル- γ -ブチロラクトン) メタクリレート 161 g を得た。
このときの収率は、4-ヒドロキシメチル-3, 3-ジメチル- γ -ブチロラク
トン基準で 78% であった。

【0136】

合成例 5

(4-メチレン-3, 3-ジメチル- γ -ブチロラクトン) アクリレート 99 g を 3 つ口ナスフラスコに入れて、フラスコ内を窒素で置換したのち、50℃程
度に加熱した。その後、窒素雰囲気下で、予め用意したシクロペンタジエン 30
ミリリットルを、反応液の温度が 80℃ を越えないように徐々に滴下し、滴下終
了後、60℃ で 6 時間攪拌したのち、反応液を室温に戻した。このとき、反応液
をゲルクロマトグラフィーにより測定したところ、(4-メチレン-3, 3-ジ
メチル- γ -ブチロラクトン) アクリレートとシクロペンタジエンとの付加反応
の転化率が 80% であることが確認された。その後、反応液を減圧蒸留して、5
-(4'-メチレン-3', 3'-ジメチル- γ -ブチロラクトン) オキシカル
ボニルノルボルネン 90 g を得た。このときの収率は、(4-メチレン-3, 3-
ジメチル- γ -ブチロラクトン) アクリレート基準で 65% であった。

【0137】

〈樹脂 (A1) の合成〉

合成例 6

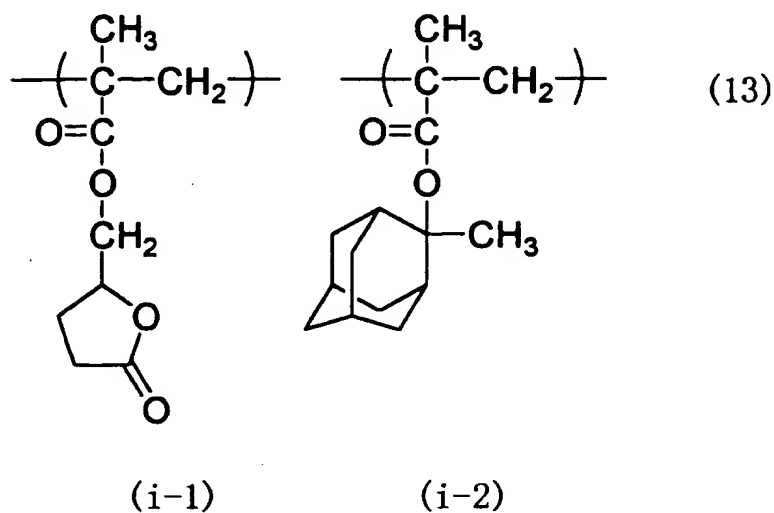
4-メタクリロイルオキシメチル- γ -ブチロラクトン 25 g、2-メタクリ
ロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 25 g、3-メルカプトプロピオン酸 0
. 7 g を、テトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液として、窒素を 30 分
間吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g 加えて、65℃
に加熱したのち、反応液を同温度に保って 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液
を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン 50 g 加えて希釈し、*n*-ヘキサン 1
, 000 ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白
色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (13) に示す繰返し単位 (i-1) と繰返し単位 (i
-2) との共重合モル比が 45 : 55、*M_w* が 7, 500 の共重合体であった。こ

の樹脂を、樹脂 (A-1) とする。

【0138】

【化51】



【0139】

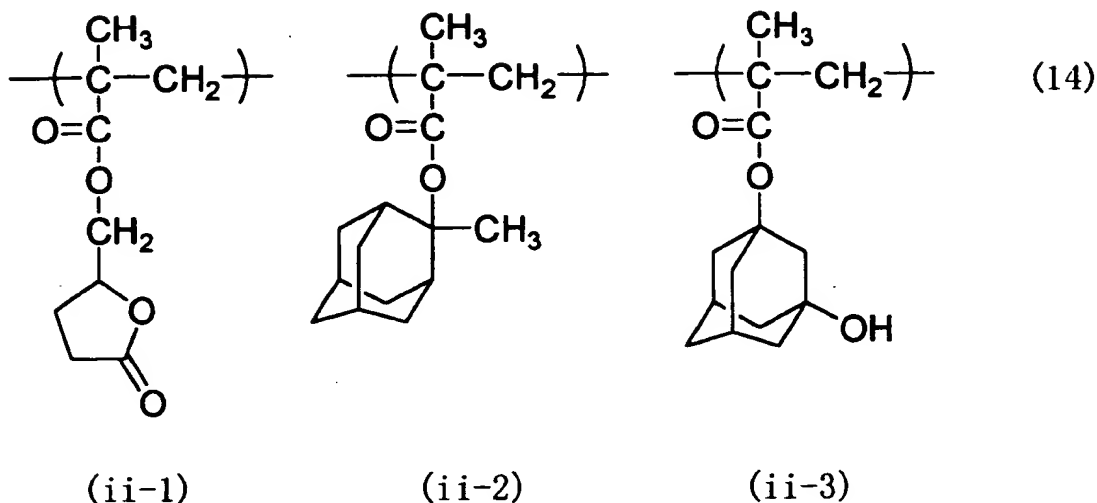
合成例 7

4-メタクリロイルオキシメチル-γ-ブチロラクトン15g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン20g、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン15g、3-メルカプトプロピオン酸0.7gを、テトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液として、窒素を30分吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3g加えて、65℃に加熱したのち、反応液を同温度に保って4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン50g加えて希釈し、n-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式(14)に示す繰返し単位(ii-1)と繰返し単位(ii-2)と繰返し単位(ii-3)との共重合モル比が30:40:30、Mwが8,100の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-2)とする。

【0140】

【化 5 2】



【0141】

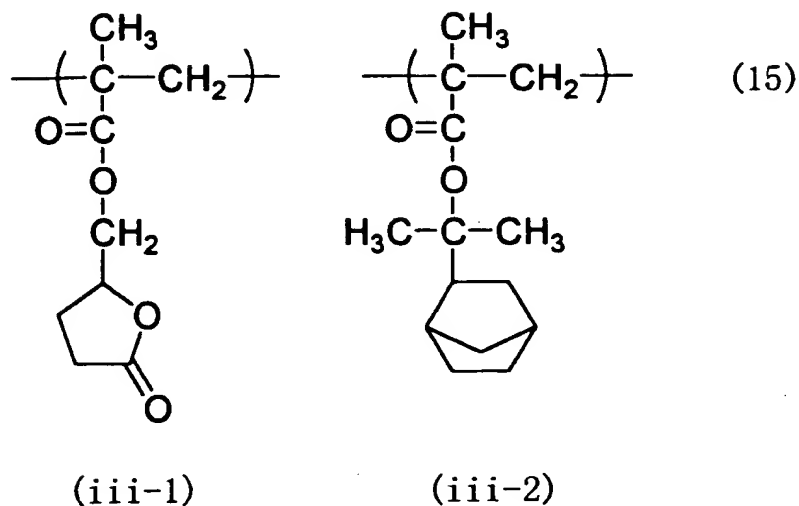
合成例 8

4-メタクリロイルオキシメチル-γ-ブチロラクトン 25 g、2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン 25 g、3-メルカプトプロピオン酸 0.7 g を、テトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液として、窒素を 30 分吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g 加えて、65℃ に加熱したのち、反応液を同温度に保って 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン 50 g 加えて希釈し、n-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (15) に示す繰返し単位 (iii-1) と繰返し単位 (ii-2) との共重合モル比が 45 : 55、Mw が 8,900 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-3) とする。

【0142】

【化 5 3】



【0143】

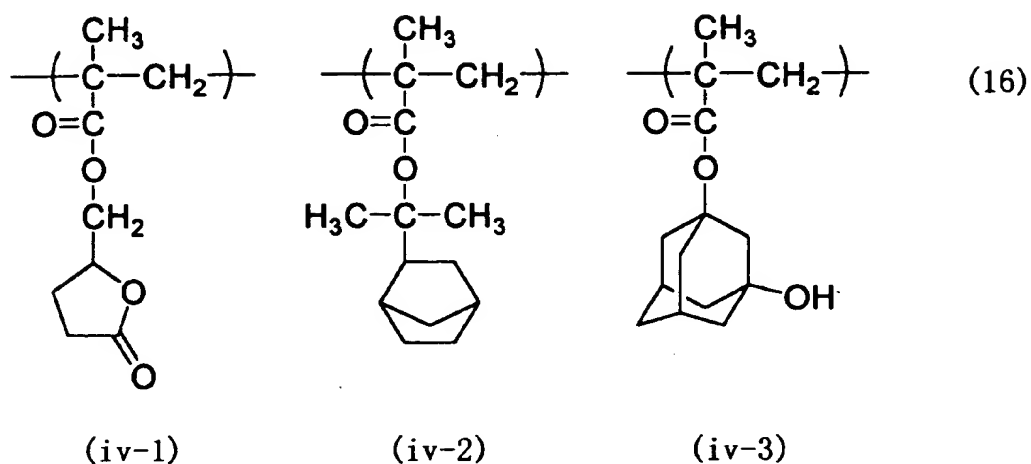
合成例 9

4-メタクリロイルオキシメチル-γ-ブチロラクトン15g、2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン15g、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン20g、3-メルカプトプロピオン酸0.7gを、テトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液として、窒素を30分吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル3g加えて、65℃に加熱したのち、反応液を同温度に保って4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン50g加えて希釈し、n-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式(16)に示す繰返し単位(iv-1)と繰返し単位(iv-2)と繰返し単位(iv-3)との共重合モル比が30:30:40、Mwが9,200の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-4)とする。

【0144】

【化 5 4】



【0145】

合成例 10

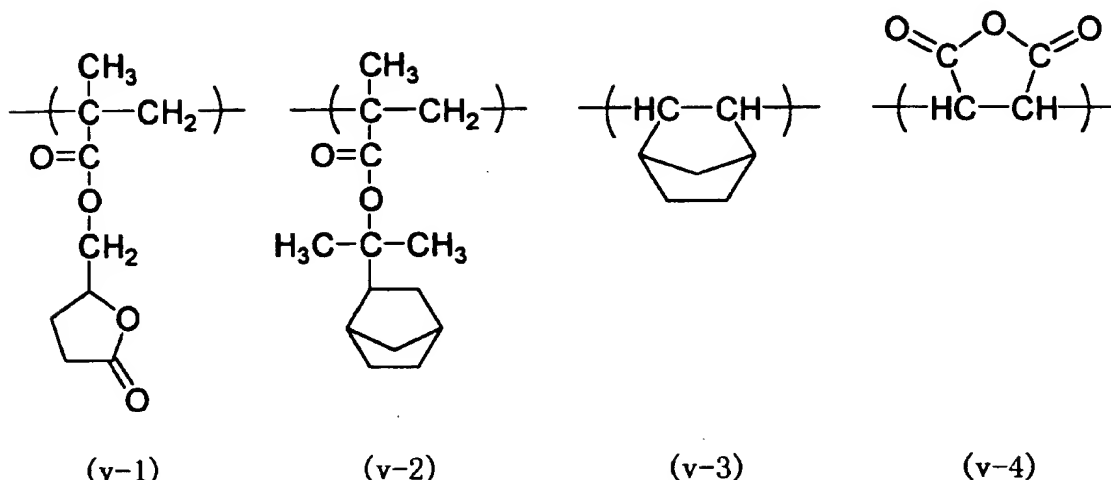
4-メタクリロイルオキシメチル-γ-ブチロラクトン 25 g、2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン 15 g、ノルボルネン 5 g、無水マレイン酸 5 g、3-メルカプトプロピオン酸 0.7 g を、テトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液として、窒素を 30 分吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g 加えて、65℃ に加熱したのち、反応液を同温度に保って 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン 50 g 加えて希釈し、n-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (17) に示す繰返し単位 (v-1) と繰返し単位 (v-2) と繰返し単位 (v-3) と繰返し単位 (v-4) との共重合モル比が 40 : 30 : 15 : 15、Mw が 7,500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-5) とする。

【0146】

【化 55】

(17)



【0147】

合成例 11

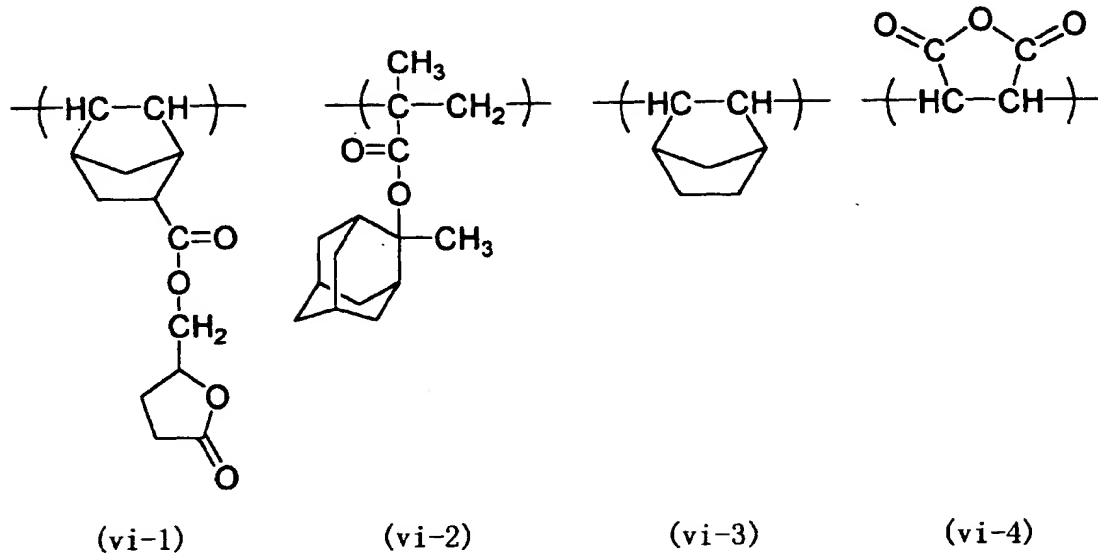
5-[(4'-γ-ブチロラクトン)メチルオキシカルボニル]ノルボルネン 15.5 g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 23 g、ノルボルネン 2.5 g、無水マレイン酸 9 g を、テトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液として、窒素を 30 分吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g 加えて、65℃ に加熱したのち、反応液を同温度に保って 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン 50 g 加えて希釈し、n-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (18) に示す繰返し単位 (vi-1) と繰返し単位 (vi-2) と繰返し単位 (vi-3) と繰返し単位 (vi-4) との共重合モル比が 22 : 35 : 10 : 33、Mw が 7,500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-6) とする。

【0148】

【化 56】

(18)



【0149】

合成例 12

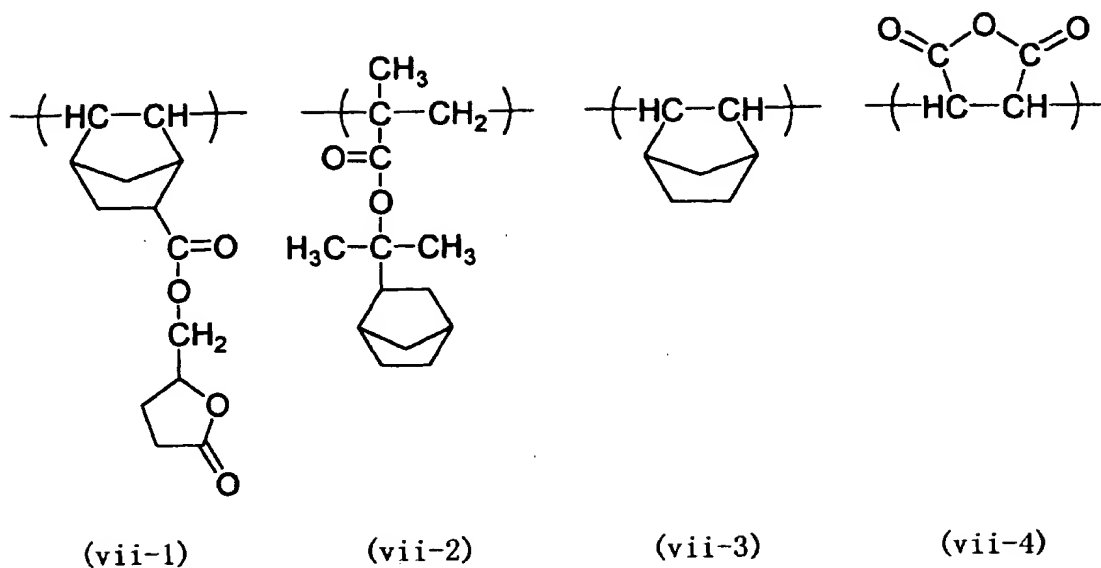
5-[(4'-γ-ブチロラクトン)メチルオキシカルボニル]ノルボルネン 15.5 g、2-(2'-メタクリロイルオキシ-2'-プロピル)ノルボルナン 23 g、ノルボルネン 2.5 g、無水マレイン酸 9 g を、テトラヒドロフラン 50 g に溶解して均一溶液として、窒素を 30 分吹き込み、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 3 g 加えて、65℃ に加熱したのち、反応液を同温度に保って 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温に戻して、テトラヒドロフラン 50 g 加えて希釈し、n-ヘキサン 1,000 ミリリットル中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式(19)に示す繰返し単位(vii-1)と繰返し単位(vii-2)と繰返し単位(vii-3)と繰返し単位(vii-4)との共重合モル比が 22 : 35 : 10 : 33、Mw が 7,800 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-7)とする。

【0150】

【化 57】

(19)



【0151】

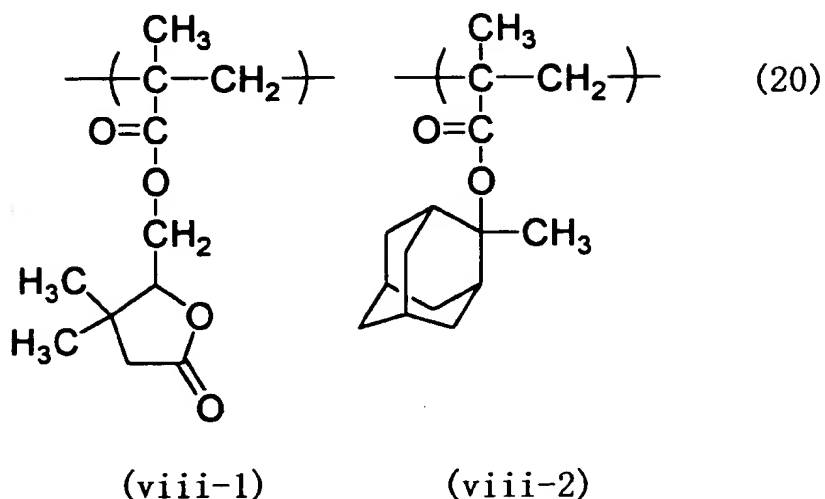
合成例 13

(4-メチレン-3, 3-ジメチル-γ-ブチロラクトン) メタクリレート 23.76 g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 26.24 g を、窒素雰囲気下で、テトラヒドロフラン 150 g に溶解して均一溶液としたのち、アゾビスイソブタン酸ジメチル 4.12 g、t-ドデシルメルカプタン 1.35 g を加えて、攪拌しつつ溶解した。その後、反応液を 70℃ に加熱して、4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温に戻して、メタノール 1,000 g 中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別し、真空乾燥して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (20) に示す繰返し単位 (viii-1) と繰返し単位 (viii-2) との共重合モル比が 49.4 : 50.6、Mw が 12,000 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-8) とする。

【0152】

【化 58】



【0153】

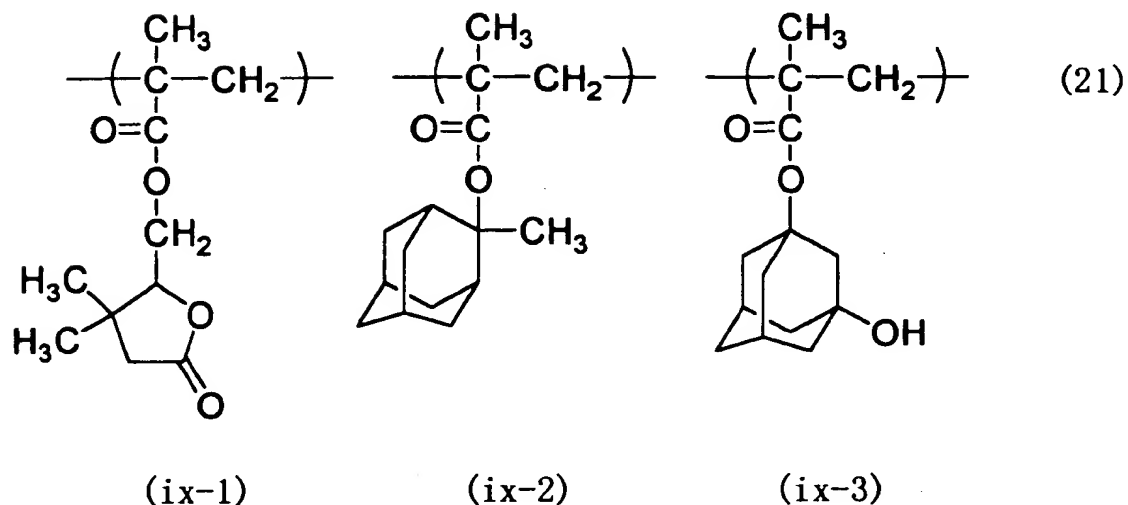
合成例 14

(4-メチレン-3,3-ジメチル-γ-ブチロラクトン)メタクリレート 11.56 g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 22.99 g、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 15.45 g を、窒素雰囲気下で、テトラヒドロフラン 150 g に溶解して均一溶液としたのち、アゾビスイソブタン酸ジメチル 4.01 g、t-ドデシルメルカプタン 1.31 g を加えて、攪拌しつつ溶解した。その後、反応液を 70℃ に加熱して、4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温に戻して、メタノール 1,000 g 中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別し、真空乾燥して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (21) に示す繰返し単位 (ix-1) と繰返し単位 (ix-2) と繰返し単位 (ix-3) との共重合モル比が 24.2 : 46.3 : 29.5、Mw が 11,700 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-9) とする。

【0154】

【化 59】



【0155】

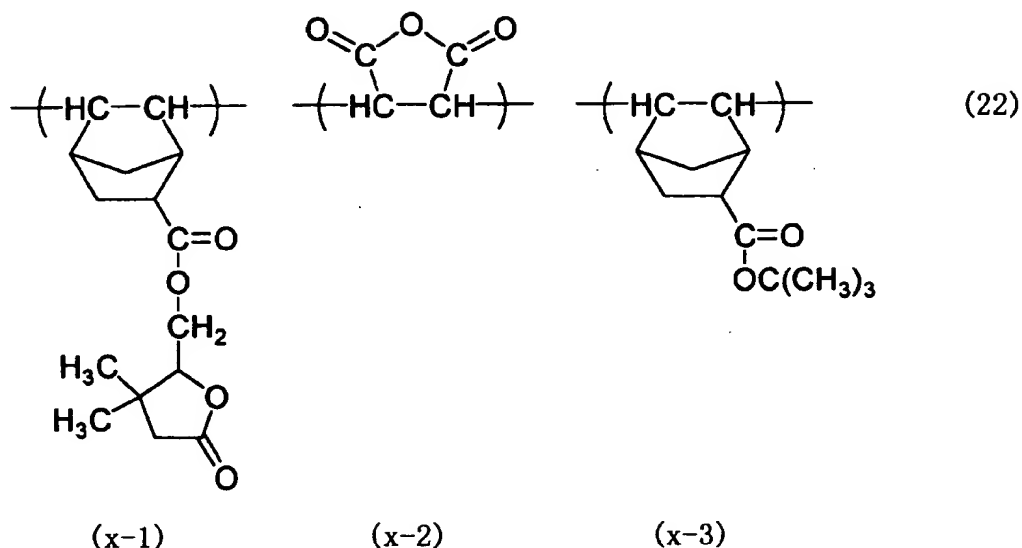
合成例 15

5-(4'-メチレン-3', 3'-ジメチル-γ-ブチロラクトン)オキシカルボニルノルボルネン 8.63 g、無水マレイン酸 16.00 g、5-t-ブトキシカルボニルノルボルネン 25.37 g を、窒素雰囲気下で、酢酸 n-ブチル 50 g に溶解して均一溶液としたのち、アゾビスイソブタン酸ジメチル 6.01 g を加えて、攪拌しつつ溶解した。その後、反応液を 70℃ に加熱して、6 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温に戻して、テトラヒドロフラン 100 g を加えて希釈して、n-ヘプタン 1,000 g 中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別し、真空乾燥して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (22) に示す繰返し単位 (x-1) と繰返し単位 (x-2) と繰返し単位 (x-3) との共重合モル比が 9.8 : 50.4 : 39.8、M_w が 7,200 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-10) とする。

【0156】

【化 60】



【0157】

合成例 16

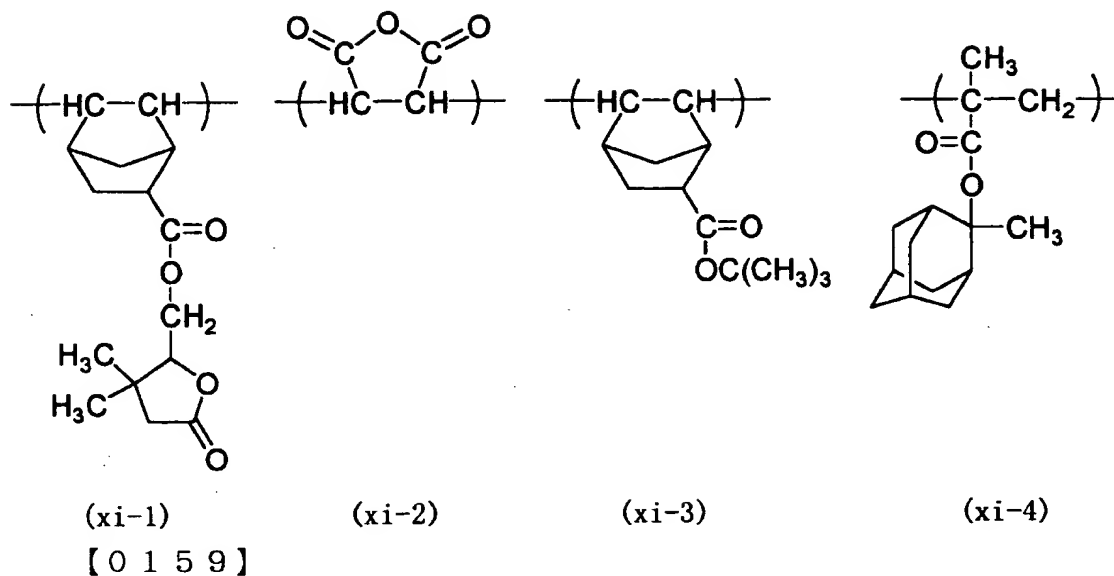
5-(4'-メチレン-3', 3'-ジメチル-γ-ブチロラクトン)オキシカルボニルノルボルネン 8.15 g、無水マレイン酸 13.61 g、5-t-ブトキシカルボニルノルボルネン 20.98 g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン 7.26 g を、窒素雰囲気下で、酢酸 n-ブチル 50 g に溶解して均一溶液としたのち、アゾビスイソブタン酸ジメチル 5.68 g を加えて、攪拌しつつ溶解した。その後、反応液を 70℃ に加熱して、6 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温に戻して、テトラヒドロフラン 100 g を加えて希釈して、n-ヘプタン 1,000 g 中に投入して樹脂を析出させたのち、ろ別し、真空乾燥して、樹脂を白色粉体として回収した。

得られた樹脂は、下記式 (23) に示す繰返し単位 (xi-1) と繰返し単位 (xi-2) と繰返し単位 (xi-3) と繰返し単位 (xi-4) との共重合モル比が 9.6 : 46.3 : 34.4 : 9.7、Mw が 7,200 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-11) とする。

【0158】

【化 6 1】

(23)



実施例 1 ～ 1 1 および比較例 1

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を、表 3 に示す。

表 1 における樹脂 (A-1) ～ (A-11) 以外の成分は、下記の通りである。

他の樹脂

a-1: メタクリル酸 t-ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 = 40/40/20)、Mw = 20,000

酸発生剤 (B)

B-1: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-2: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-3: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

B-5: 4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル-1-テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-6: 4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル-1-テトラヒドロチオ
フェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

B-7: ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト
-2-エン-5, 6-ジカルボジイミド

【0160】

酸拡散制御剤

C-1: トリ-n-オクチルアミン

C-2: ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル

C-3: N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

C-4: N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

他の添加剤

D-1: デオキシコール酸t-ブチル

D-2: デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル

D-3: 1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル

D-4: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘ
キサン

溶剤

E-1: 2-ヘプタノン

E-2: シクロヘキサノン

E-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E-4: γ -ブチロラクトン

【0161】

【表 1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (90)	B-1 (2)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 2	A-2 (90)	B-2 (2)	C-2 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 3	A-3 (90)	B-1 (2)	C-2 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 4	A-4 (90)	B-2 (2)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 5	A-5 (90)	B-2 (2)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 6	A-6 (90)	B-1 (2)	C-2 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 7	A-7 (90)	B-2 (2)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 8	A-8 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-3 (0.10)	—	E-1 (530) E-2 (100)
実施例 9	A-9 (95)	B-4 (3) B-5 (2)	C-4 (0.10)	D-2 (5)	E-1 (530) E-4 (100)
実施例 10	A-10 (90)	B-5 (3) B-7 (2)	C-3 (0.10)	D-3 (10)	E-3 (630)
実施例 11	A-11 (90)	B-6 (3) B-7 (3)	C-3 (0.08) C-4 (0.02)	D-4 (10)	E-3 (630)
比較例 1	a-1 (90)	B-1 (2)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (530)

【 0 1 6 2 】

【表 2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚(μm)	基板	P B		PEB	
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)
実施例 1	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 2	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 3	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 4	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 5	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 6	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 7	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例 8	0.4	ARC	130	90	130	90
実施例 9	0.4	ARC	130	90	130	90
実施例 10	0.4	ARC	130	90	130	90
実施例 11	0.4	ARC	130	90	130	90
比較例 1	0.4	ARC	130	90	140	90

【 0 1 6 3 】

【表 3】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m ²)	解像度 (μ m)	現像欠陥	パターン 形状
実施例 1	75	79	0.15	0	良好
実施例 2	72	76	0.15	0	良好
実施例 3	68	83	0.15	0	良好
実施例 4	70	84	0.15	0	良好
実施例 5	71	72	0.15	0	良好
実施例 6	71	72	0.15	0	良好
実施例 7	69	75	0.15	0	良好
実施例 8	73	82	0.15	0	良好
実施例 9	71	79	0.15	0	良好
実施例 10	68	83	0.15	0	良好
実施例 11	66	81	0.15	0	良好
比較例 1	62	150	0.18	45	良好

【0164】

【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、短波長の活性放射線、例えばKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザーに代表される遠紫外線、に感応する化学増幅型ポジ型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細

加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体素子の分野において、極めて好適に使用することができる。

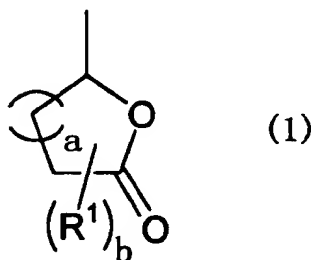
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学増幅型ポジ型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時の現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造しうる感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記式(1)で表されるラクトン環構造を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂であって、該酸解離性基が解離したときアルカリ可溶性となる樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】



〔式(1)において、 a は1～3の整数であり、 b は0～9の整数であり、 R^1 は1価の有機基を示す。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-095877
受付番号	50100460522
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年 4月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004178
【住所又は居所】	東京都中央区築地2丁目11番24号
【氏名又は名称】	ジェイエスアール株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100100985
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目17番54号 インターナ ショナルプラザ赤坂201 福沢特許事務所
【氏名又は名称】	福沢 俊明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日	1997年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名	ジェイエスアール株式会社

**PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application:	March 29, 2001
Application Number:	095877/2000
Applicant(s):	JSR Corporation

June 6, 2001

Commissioner, Patent Office
Kozo OIKAWA

Certificate No. 2001-3053119

[Document Name] APPLICATION FOR PATENT
[Preference Number] SRRR9280
[Filing Date] March 29, 2001
[Submitted to] Commissioner, Patent Office
[International Patent Classification] G03F 7/004
[Inventor]
 [Address] c/o JSR Corporation
 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo
 [Name] Yukio NISHIMURA
[Inventor]
 [Address] c/o JSR Corporation
 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo
 [Name] Katsuji DOUKI
[Inventor]
 [Address] c/o JSR Corporation
 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo
 [Name] Toru KAJITA
[Inventor]
 [Address] c/o JSR Corporation
 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo
 [Name] Tsutomu SHIMOKAWA
[Applicant for Patent]
 [Identification No.] 000004178
 [Name] JSR Corporation
 [Representative] Eiichi MATSUMOTO
[Agent]
 [Identification No.] 100100985

[Patent Attorney]

[Name] Toshiaki FUKUZAWA

[Telephone No.] 03-5570-2185

[Designation of Fees]

[Advanced Payment Registration Number] 044428

[Amount Paid] 21,000 Yen

[List of Appended Documents]

[Document Name] Specification 1

[Document Name] Abstract 1

[General Power of Attorney No.] 9116687

[Proof Requirement] Requested

HISTORICAL INFORMATION ON APPLICANT

Identification No. .

[000004178]

1. Date of Alteration

December 10, 1997

[Reason for Alteration]

Alteration of Name

Address:

2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo

Name:

JSR Corporation